

Санкт-Петербургский государственный университет
Физический факультет
Кафедра фотоники
Лаборатория «Фотоактивные нанокompозитные материалы»



Жаровов Дмитрий Анатольевич

**«Исследование оптических свойств металл-
органических каркасных структур»**

Магистерская диссертация по направлению «Физика»

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., проф.

Емелин Алексей

Владиморович

Рецензент:

к. ф.-м. н.

Штарёв Дмитрий Сергеевич

Санкт-Петербург

2018

Оглавление

Введение	3
Обзор литературы	5
1. Металл-органические каркасные структуры (МОКС).	5
1.1. Металлы и линкеры.....	5
1.2. Вторичные строительные блоки.....	5
1.3. Синтез МОКС.	7
2. МОКС на основе лантаноидов.	8
2.1. Лантаноиды.	8
2.2. Особенности МОКС на основе лантаноидов.....	8
2.3. Синтез и проектирование Ln-MOF's.	10
2.3. Карбоксилатные и некарбоксилатные линкеры для Ln-MOF.	11
2.4. Электронные и оптические свойства Ln-MOF's.....	13
2.4.1. Электронные свойства лантаноидов.	13
2.4.2. Люминесценция Ln-MOF.....	14
2.4.3. Чувствительность по люминесценции Ln-MOF.....	17
3. Структура MOF-76.	17
Цели и задачи работы	26
Экспериментальная часть	27
Методика синтеза	27
Характеризация образцов.....	28
Результаты и обсуждение	29
Характеризация образцов.....	29
Поглощение образцов	32
Фотостимулированное окрашивание МОКС.	34
Электронный парамагнитный резонанс	37
Люминесцентные свойства образцов.....	38
Влияние фотостимулированного окрашивания на люминесценцию МОКС	41
Времена жизни люминесценции	44
Аконверсионная люминесценция МОКС	49
Выводы.....	51
Список литературы	52

Введение

В последние годы в качестве нового класса высокоупорядоченных и высокопористых материалов стали активно создаваться и исследоваться металл-органические каркасные структуры (МОКС, Metal-organic frameworks, MOF's). Также в литературе можно встретить название металл-органические координационные полимеры (МОКП). Такие структуры вызывают большой интерес исследователей благодаря их уникальным структурным и физико-химическим характеристикам, открывающим возможность для их применения в различных областях современных технологий.

Пористые материалы активно применяются для хранения и сепарации газов, а также могут служить в качестве шаблонов при подготовке низкоразмерных материалов. Традиционные пористые материалы являются либо органическими, либо неорганическими. Наиболее распространенный органический пористый материал – это активированный уголь. Обычно органические пористые материалы получают пиролизом других богатых углеродом соединений. В результате полученные материалы имеют большую удельную площадь поверхности и высокую адсорбционную способность, но не обладают упорядоченной структурой. Существуют, в свою очередь, и неорганические пористые материалы, которые обладают высокоупорядоченными структурами – например, цеолиты.

Дальнейшее развитие пористых материалов подразумевает создание гибридных структур, сочетающих в себе преимущества как органических, так и неорганических материалов. Новые материалы должны обладать и большой удельной площадью поверхности, и упорядоченной структурой. Такими классом материалов являются металл-органические каркасные структуры.

МОКС являются универсальными материалами. Их модульная структура, состоящая из неорганических узловых точек, связанных между собой органическими линкерами-перемычками, позволяет осуществлять целенаправленное конструирование материала с заданной функциональностью, предсказуемой топологией и свойствами. Возможность создания функциональных гибридных материалов с предсказуемыми свойствами на основе МОКС отличает их от классических твердотельных материалов, в частности от традиционных пористых материалов, таких как, цеолиты, мезопористый кремнезем и пористый углерод.

За последние 20 лет в области МОКС произошел стремительный рывок от первых работ в группах Жерара Фере [1], Сусуму Китагавы [2], Омара Яги [3, 4] до

начала промышленного производства и технологического применения в различных областях. Так, ещё в начале 2000-х годов известные на тот момент МОКС насчитывали всего несколько десятков структур с относительно низкой пористостью, но значительный прогресс в области, привёл к созданию множества структур с высокой кристалличностью, высокой, регулярной и однородной по размеру пористостью и разнообразной функциональностью. Существующие на данный момент МОКС характеризуются большой площадью удельной поверхности, значительно превышающей показатели традиционных адсорбентов (вплоть до 7000-10000 м²/г). [5] В настоящее время известно более 10000 МОКС и их количество продолжает расти благодаря большой вариативности составляющих элементов. Для систематизации МОКС разрабатываются базы данных, содержащие данные как о реальных, так и о гипотетических структурах.

На сегодняшний день исследования в области МОКС являются в основном фундаментальными. В центре внимания научных исследований – синтез и структурная характеристика новых МОКС, изучение их фундаментальных физико-химических свойств, функционализация и постсинтетическая модификация структур и спектроскопическая характеристика механизмов взаимодействия с малыми молекулами.

В то же время растёт промышленный интерес к использованию МОКС. Так, согласно «дорожной карте», представленной в институте DECHEMA (Германия), МОКС могут быть успешно применены в таких областях, как запасание и транспортировка водородного топлива [6,7], разделение газовых смесей [8,9], химическая сенсорика [10-12], нелинейная оптика [13,14], создание люминофоров [15-17], целенаправленный транспорт лекарств [18-20], гетерогенный катализ [21-23]. Однако на сегодняшний день лишь около десяти МОКС являются коммерчески доступными. Из-за ограниченной доступности, неотработанных процессов масштабирования при создании и формировании из МОКС гранул, монолитов и наноструктур, необходимых для дальнейшего технического применения, МОКС пока не смогли вытеснить обычные адсорбенты, катализаторы и другие материалы.

Обзор литературы

1. Металл-органические каркасные структуры (МОКС).

1.1. Металлы и линкеры.

Металл-органические каркасные структуры состоят из двух основных структурообразующих компонентов: металлических оксидных кластеров (также известных как вторичные строительные блоки (Secondary Building Units, SBU)) или реже из отдельных металлических узлов и органических молекул-лигандов, называемых линкерами. Металлические кластеры состоят из одновалентных (Na^+ , Cu^+ , K^+ , Ag^+), двухвалентных (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}), трехвалентных (Al^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Ln^{3+}) или четырехвалентных (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+}) металлов [24]. В качестве органических линкеров в основном применяются карбоновые кислоты и азотсодержащие гетероциклические соединения. Органические единицы являются моно-, ди-, три- или четырехвалентными лигандами. Выбор металла и линкера влияет на структуру и морфологические свойства МОКС. Так координация неорганической составляющей и органического линкера влияют на тип результирующей пространственной структуры: молекулярные комплексы, цепочки, слои или 3D-структуры. Металлический компонент играет важную роль в определении свойств МОКС [25]. Во-первых, связь металл-лиганд обычно является наиболее неустойчивым местом структуры МОКС и определяет её стабильность. Во-вторых, некоторые металлические кластеры задают функциональность всей структуры. Например, ненасыщенные металлические центры, полученные после активации и удаления растворителя, сильно взаимодействуют с молекулами газа, что усиливает поглощение газа материалом. Некоторые оксидные кластеры металла обладают каталитическими свойствами, что в сочетании с пористостью МОКС делает их интересной платформой для разработки новых катализаторов [26].

1.2. Вторичные строительные блоки.

В публикациях в области МОКС можно встретить описания структур в терминах периодических сетей с большим количеством топологических концепций. Основы концепций описания и систематизации классических кристаллических структур как молекулярных сетей были заложены в работе А. Ф. Уэллса 1954 года [27], а в дальнейшем развита Эрхстромом и Ларссоном [28]. На основании этих концепции утверждается, что конечная структура определяется теоретически и разрабатывается путем сборки соответствующих молекулярных строительных

блоков с определенной связностью, что и дает конечную, вполне определенную, сеть.

Структурный дизайн координационных полимеров представляет собой простой подход, известный как методология строительных блоков. Основные принципы этого подхода были изложены Робсоном [29]. Этот метод заключается в принципе молекулярной и/или ионной самосборки с использованием дополнительных взаимодействий между компонентами. Этот подход опирается на использование расходящихся строительных блоков, которые стимулируют образование протяженных массивов, а не дискретных частиц.

Такой подход также известен как ретикулярный синтез и стал активно применяться к МОКС Омаром Яги и сотрудниками в начале 2000-х. Для более четкого понимания структуры каркаса вводится понятие структурной единицы – вторичного строительного блока (Secondary Building Unit, SBU). [30] В отличие от молекулярных строительных блоков [31], которые включают в себя также отдельные металлические узлы, SBU определяются, как геометрические кластеры или координационные сферы ионов металла, связанные между собой органическими звеньями в определенный каркас. [32]. SBU был введен для МОКС как аналог SBU в цеолитной химии, где они представляют собой конечные или бесконечные компоненты, которые характеризуют структурное разнообразие цеолитов. В МОКС SBU служат вершинами, от которых, благодаря жестким органическим линкерам, распространяется каркас. Модификация SBU обеспечивает направленность распространения каркаса, то есть SBU служат геометрическими предпосылками для результирующей структуры МОКС.

Особенность ретикулярного синтеза заключается в том, что структурная целостность и жесткость строительных блоков остаются неизменными в течение всей “сборки” решетки, так как в металл-органическом каркасе все строительные блоки связаны между собой сильными ковалентными связями. Таким образом, дизайн МОКС заключается в том, чтобы подобрать правильные условия для протекания реакции *in situ*, которые будут приводить к образованию металл-органической решетки заданной структуры [32].

Несмотря на то, что в настоящее время известно более 10 000 структур МОКС [33], описано всего лишь несколько десятков базовых высокосимметричных SBU, из которых можно получить устойчивые сети [34]. Информацию и описания сетевых топологий можно найти в базе данных Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) [35] или с использованием программного пакета TOPOS [36].

1.3. Синтез МОКС.

Стандартным путем синтеза МОКС являются сольвотермальные реакции органических лигандов и солей металлов.

Наиболее важные параметры сольвотермального синтеза МОКС с заданной комбинацией металл/линкер (оба компонента могут подбираться в широком диапазоне) - это температура, концентрации солей металла и лиганда и выбор растворителя. Вариации условий реакции могут приводить к различным структурным топологиям с различными режимами сцепления, выходами реакции, размерами частиц, морфологией и физико-химическими свойствами [37].

При сольвотермальном синтезе МОКС реагенты смешиваются в органических растворителях таких как вода, этанол, диметилсульфоксид, диметилформамид или ацетонитрил. Соли металлов и органические лиганды должны обладать высокой растворимостью в этих растворителях. Выбор растворителя зависит от многих факторов, таких как pH, молярные соотношения компонентов, а также температура и давление [37]. Иногда для синтеза используют комбинацию двух или более растворителей, так как соли металлов обычно растворимы только в высокополярных растворителях, в то время как органические линкеры могут быть растворимы только в менее полярных или неполярных органических растворителях. Таким образом, использование смесей полярных/неполярных растворителей способствует растворимости обоих компонентов. Природа растворителей также влияет на формируемый каркас и его физические свойства [37]. Кроме того, потенциальное промышленное применение МОКС почти наверняка будет связано с крупномасштабным производством, где выбор растворителя и условия протекания реакции будут иметь решающее значение [38].

Что касается температуры реакции, общая тенденция заключается в том, что увеличение температуры приводит к увеличению размерности каркаса [37]. Гидротермальные реакции считаются маловероятными для образования высокоразмерных сетевых структур из-за высокой энергии гидратации металлических центров, которая приводит к низкоразмерным структурам из-за того, что координационные участки заняты молекулами воды [38].

2. МОКС на основе лантаноидов.

2.1. Лантаноиды.

Лантаноиды составляют самую большую группу металлов в периодической таблице с относительно однородным и схожим химическим поведением [41]. Эта группа включает 15 элементов: от лантана La (57) до лютеция Lu (71). Элемент прометий Pm (61), имеющий радиоактивные изотопы, не представляет интереса в области МОКС. Лантаноиды могут быть описаны единым поведением, поскольку все они образуют трехвалентные соединения (в том числе и МОКС) на основе трех электронов в их валентной оболочке. Сходства в основном возникают из-за заполнения 4f-электронной оболочки от лантана ($4f^0$) до лютеция ($4f^{14}$), которая при дальнейшем удалении трех электронов из валентных оболочек приводит к образованию ионов Ln^{3+} . Добавление f-электронов, в силу экранированности 4f-орбиталей, мало влияет на химические свойства, в силу того, что эти орбитали не участвуют в химических реакциях. Помимо состояний с пустой ($4f^0$) и полной ($4f^{14}$) f-оболочкой стабильностью отличается полузаполненное состояние ($4f^7$). Стабильность этих состояний влияет на поведение металлов, например, наблюдается увеличение стабильности двухвалентных ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} , которые имеют конфигураций $4f^7$ и $4f^{14}$ (окислительно-восстановительный потенциал $E_0 \text{Ln}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$ равняется -0.35 и -1.05V соответственно), или же случай, когда стабильные конфигурации $4f^0$ и $4f^7$ благоприятствуют четырехвалентным ионам Ce^{4+} и Tb^{4+} ($E_0 \text{Ln}^{\text{III}} / \text{Ln}^{\text{IV}}$ равняется 1,7 и 3,2 В).

Таким образом, почти все МОКС образованы трехвалентными ионами Ln^{3+} [42, 43]. Хотя существуют и исключения, такие как имидазолатная структура $[\text{EuIm}_2]$, которая состоит только из Eu^{2+} [44] и представляет особый интерес в контексте люминесценции.

Для трехвалентных ионов лантаноидов с ростом атомного номера от La^{3+} к Lu^{3+} растёт количество 4f электронов и уменьшается ионный радиус. Следует отметить, что ионные радиусы также зависят от координационного числа и геометрии, что также справедливо для МОКС, поскольку координационные сферы Ln-центров связности МОКС могут быть очень разными, и их координационное число может варьироваться от 6 до 12.

2.2. Особенности МОКС на основе лантаноидов.

Заполнение 4f-электронной оболочки позволяет совместно обсуждать все редкоземельные металлы и МОКС на их основе в силу значительной схожести химических и физических свойств [45]. Для редкоземельных элементов характерны

ионные состояния с сильным преобладанием трехвалентного состояния Ln^{3+} и высокой внутренней льюисовской кислотностью. По сравнению с ионами переходных металлов лантаноиды имеют довольно большие ионные радиусы [42], в следствии чего имеют высокую координацию и координационные числа, что в свою очередь позволяет им организовывать вокруг себя большое количество координационных связей, что способствует формированию стабильных трехмерных решёток. В последние два десятилетия с применением координационной химии лантаноидов и металлоорганической химии достигнуты серьезные успехи во многих областях, таких как катализ [43], биомедицинский анализ [44], диагностическая и терапевтическая медицина [45], магнитные явления [46] и, конечно же, люминесценция [15].

Таким образом, разработка металлоорганических каркасов на основе лантаноидов (Ln-MOF's) является логическим шагом для дальнейшего развития лантанидсодержащих материалов. Такие материалы помимо повышенной стабильности каркасной структуры по сравнению с металлоорганическим комплексом обладают рядом интересных дополнительных свойств.

Так, например, одновременное присутствие сильной пористости структуры МОКС и, как следствие, большой удельной площади поверхности, и ненасыщенных кислотных металлических льюисовских центров дает дополнительные возможности для гетерогенной каталитической активности, а также приводит к интересным адсорбционным свойствам, таким как селективная адсорбция газов, которые могут быть использованы для каталитических реакций внутри Ln-MOF's [46].

Структуры на основе лантаноидов также могут служить потенциальными молекулярно-магнитными материалами. Большая анизотропия и медленная релаксация намагниченности являются важными свойствами таких систем, а соответствующие свойства МОКС перспективны в связи с большими парамагнитными моментами некоторых ионов лантаноидов. Лантанидсодержащие каркасы привлекают внимание из-за ряда внутренних свойств, таких как их магнитные свойства. В дополнение к одноионному парамагнитному поведению сообщалось о ферромагнитном и антиферромагнитном взаимодействиях, например, демонстрирующим слабые ферромагнетики упорядочение для Tb, Dy и Ho, а также антиферромагнитная связь для Er. Хотя магнитное взаимодействие ионов лантаноидов обычно слабо.

Люминесценция лантаноидных систем обусловлена участием 4f состояний и может быть усилена за счёт различных процессов, протекающих между металлическими центрами лантаноидов и органическими линкерами. В частности, процессы переноса энергии от лигандов к ионам металлов в МОКС стали известны благодаря увеличению квантового выхода, интенсивности и яркости люминесценции [10, 12-16]. Кроме того, цвет люминесценции некоторых МОКС может быть настроен на излучение в определенном диапазоне [17].

К МОКС также применима концепция содопирования – некоторые центры связности МОКС могут быть заменены на определенное количество люминесцентных ионов лантаноидов [18]. При таком подходе МОКС, образованные ионами металлов из других групп периодической таблицы, могут содержать лантаноиды без образования реальных биметаллических соединений. Содопирование позволяет значительно уменьшить количество требуемых дорогостоящих люминесцирующих ионов Ln^{3+} , что, безусловно, является экономически более выгодным.

Физическая и химическая адсорбция газов и ионов на Ln-MOF может сопровождаться различными взаимодействиями между адсорбентом и каркасом, что приводит к значительному изменению люминесцентных свойств МОКС. Эти взаимодействия обычно меняют люминесценцию МОКС и поэтому могут быть использованы для обнаружения адсорбированных химических веществ [19, 20].

2.3. Синтез и проектирование Ln-MOF's .

Конструирование и синтез пористых Ln-MOF's изучены значительно меньше, чем МОКС на основе других металлов. Большие ионные радиусы трехвалентных ионов Ln^{3+} сопровождаются большим координационным числом - от 6 и выше, причем наиболее частыми для каркасов, содержащих лантаноиды, являются координационные числа 7-9. Для стабильных МОКС с двухвалентными ионами, которые имеют ионные радиусы на 10-15 мкм больше, чем трехвалентные ионы, такими как Eu^{2+} , наблюдаются координационные числа вплоть до 12 [26].

Большая координационная сфера лантаноидов позволяет присоединять множественные линкеры, которые обычно приводят к созданию высокостабильной плотной, но не пористой, структуры.

Новые подходы к модификации лигандов и подбор подходящих условий синтеза [2, 3] могут помочь в создании новых пористых Ln-MOF's , которые могут быть интересны с точки зрения хранения газа, люминесценции и восприятия молекул-гостей [27].

В дополнение к структурной новизне высокая связность Ln-MOF приводит к более высокой термической стабильности по сравнению с каркасами на основе других металлов. Для Ln-имидазолатов наблюдалась термическая стабильность до 450°C и выше [28].

Высокая координация ионов металлов также может быть выгодна в другом контексте. Молекулы растворителей часто заполняют координационную сферу, и успешное удаление координированных молекул растворителя может привести к образованию открытых металлических участков, которые полезны для задач хранения H₂ и захвата CO₂ [29, 30].

Из-за кислотности Льюиса 3-й группы и ионов лантаноидов были исследованы каркасы с открытым металлом для потенциальной каталитической активности в различных органических реакциях [6].

Ln-MOFs в основном синтезируются комбинацией подходящих органических лигандов и солей металлов в сольвотермальных реакциях [10, 14, 31, 32]. Также сообщались методы синтеза с испарением и диффузией растворителей при комнатной температуре, а также в реакциях микроволнового синтеза [2, 3]. Более того, использовались даже стратегии, не содержащие растворителей, с использованием расплава линкера в качестве жидкой фазы, которая потреблялась во время реакции [33, 34].

2.3. Карбоксилатные и некарбоксилатные линкеры для Ln-MOF.

Выбор системы лигандов важен для построения каркасной структуры. Поскольку ионы лантаноидов по своей природе являются центрами с сильным ионным характером, донорные участки предпочтительны для стабильных структур лантаноидов. Из-за высокой оксофильности металлов 3 группы и лантаноидов карбоксилатные лиганды являются самой подходящей группой линкеров. Лиганды на основе карбоксилата, такие как 1,4-бензолдикарбоксилат (BDC), 1,3,5-бензолтрикарбоксилат (BTC), 4,4'-дикарбоксилат-2,2'-дипиридин (BPDC), пиридин-2,6-дикарбоксилат (pdc или dpa), 1,4-фенилендиацетат (pda) или тиофен-2,5-дикарбоксилат (TDC или TDA) являются наиболее распространенными кандидатами для использования в Ln-MOF's. Использование таких линкеров привело к появлению новых структур различной размерности. Разнообразные металлические узлы возникают из таких структур, как четыре-, шести-, семи- и восьми- и даже 12-кратные связные узлы.

Расширение лиганда 1,3,5-бензолтрикарбоксилата (BTC) до 1,3,5-бензолтрибензоата (BTB) приводит к увеличению площади поверхности до

значений более 1000 м²/г и размерам пор более 1 нм, как было показано для Tb MIL-103 [Tb (BTV) (H₂O) 2 (C₆H₁₂O)] [45].

Пористые некарбоксилатные Ln-MOF's намного менее многочисленны. Они в основном состоят из азот-функционализированных линкеров. Такие Ln-MOF's отлично показывают себя в области люминесценции, так как большинство азотозамещенных лигандов могут выступать в роли сенсibilизатора.

Поскольку пористость МОКС является одним из основных свойств, усложнение лигандов рассматривается как метод увеличения пористости, но может также непосредственно привести к взаимопроникновению каркасов. Это взаимопроникновение становится возможным и энергетически предпочтительным, если узел связности с ионами металлов и их прямыми координационными атомами вписывается в поры соседнего каркаса. Такой каркас обладает переменной пористостью и, следовательно, обладает уникальными адсорбционными свойствами, интересными, например, в катализе [46]. Взаимопроникновение каркасов также может быть использовано для повышения стабильности, особенно если взаимопроникающие структуры связаны химическими мостиками, как показано для PCN-17 (Ln) (где Ln = Y, Dy, Er, Yb) [38, 39].

МОКС являются наиболее перспективными материалами для сбора различных химических веществ, таких как газы, из-за их постоянной и однородной пористости, высокой площади поверхности, структурного разнообразия и разнообразных доступных химических взаимодействий. Ln-MOF широко не распространены для селективного поглощения соответствующих газов, таких как N₂, H₂ или CO₂, но они, как было показано, являются подходящими системами для изучения механизма и характера процесса сорбции. Как указано, насыщение координационной сферы этих больших ионов молекулами растворителя может привести к потенциально пористым структурам. Однако удаление растворителя может легко привести к коллапсу пористого каркаса, так что пористость должна быть доказана для каждого отдельного случая. Такие преобразования также могут быть обратимыми. Например, трехмерный МОКС на основе La обратимо трансформируется в непористую структуру при удалении значительного количества некоординирующих и координирующих молекул воды. Синтез стабильных и постоянно пористых Ln-MOF является проблемой. Успех был достигнут для нескольких структур, например, {Tb₂(bdc)₃·(H₂O)₄}_n (bdc = 1,4-бензолдикарбоновая кислота). Данный каркас проявляет постоянную

микропористость при удалении растворителя и воды, стабилен до температур порядка 450°C и обладает характерной топологией [30]. Некоторые МОКС на основе европия (структуры MIL-63 и MIL-83) также являются примерами пористых и высокостабильных Ln-MOFs [42]. Например, серия пористых и термически стабильных изотипических Ln-MOF с трикарбоксилатными линкерами была $(Ln(BTC)(H_2O) \cdot (DMF) 1.1)_n$ ($Ln = Y, Tb, Dy, Er, Yb$).

2.4. Электронные и оптические свойства Ln-MOF's.

2.4.1. Электронные свойства лантаноидов.

Исследованием люминесценции лантаноидов занимаются в течение длительного времени [32], в том числе и в молекулярных гибридных материалах [33]. Например, сплошное освещение было вдохновлено и осуществлялось за счет люминесценции редкоземельных ионов в оксидах, таких как $Y_2O_3:Eu^{3+}$, который до сих пор применяется в люминесцентных лампах [34]. Лантаноиды активно внедряются в новые биологические и медицинские приложения, такие как мониторинг доставки лекарств [35], а также привлекают внимание в области аналитической медицины, поскольку некоторые люминесцентные координационные соединения лантаноидов могут быть использованы в люминесцентном анализе с временным разрешением и для различных методов визуализации включая магнитно-резонансную томографию (МРТ). Комбинации лантаноидов и каркасных соединений также начали влиять на технологию OLED. Кроме того, люминесцентные МОКС положили начало для развития люминесцентных пористых материалов для обнаружения химических веществ по характерным изменениям люминесценции. На данный момент почти все обзоры по люминесценции МОКС делают акцент на применении лантаноидов [34].

Оптические свойства непосредственно связаны с электронной конфигурацией участвующих ионов. В металлической люминесценции МОКС преобладает ряд лантаноидов в трехвалентном состоянии. Электронные конфигурации благородного газа ионов 3 группы Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} требуют возбуждения высокой энергии в d-оболочку. Тем не менее, эти ионы могут быть интересны для исследования в МОКС, поскольку они дают представление о спектроскопическом поведении линкеров и молекул-гостей по сравнению со свободными молекулами. Напротив, серия лантаноидов Ln^{3+} демонстрирует разнообразную люминесценцию на основе металла из-за множества уровней, сопровождаемых электронной конфигурацией $[Xe] 4f^n$ ($n = 0-14$) и заполнением 4f-оболочки. Уровни 4f - это четко определенные электронные состояния, которые

экранированы заполненными оболочками $5s^2$ и $5p^6$. Соответственно, каждый ион лантаноида имеет различный набор уникальных переходов $4f-4f$. Из-за экранированной природы этих переходов химическая координация оказывает лишь ограниченное влияние на энергетические положения соответствующих переходов и, следовательно, на длины волн, на которых излучает конкретный ион. В качестве прямого следствия ионы Ln^{3+} могут быть привязаны к различным цветам излучения, таким как красный для Eu^{3+} , зеленый для Tb^{3+} или желтый для Dy^{3+} . Спектральная ширина таких переходов мала, что приводит к относительно резким спектральным линиям, особенно для кристаллических твердых соединений. Следовательно, прямое излучение $4f-4f$ имеет пренебрежимо малый стоксовский сдвиг. Однако могут возникать и отличия, если энергия перехода передается от другой части МОКС, функционирующей как сенсibilизатор (например, от линкера). Тогда стоксовский сдвиг зависит от сенсibilизатора и его энергетических уровней, участвующих в процессе. Время жизни $4f-4f$ процессов может быть по своей природе как флуоресцентным, так и фосфоресцентным. Не все такие переходы разрешены, поскольку они должны подчиняться определенным правилам отбора. Химическое окружение иона Ln^{3+} приводит к тонкой структуре этих переходов путем расщепления J-уровней из-за эффектов поля лиганда.

Правила отбора делают внутренние $4f$ -переходы запрещенными, что обычно приводит к слабому поглощению света трехвалентными ионами лантаноидов. Следовательно, это является большой проблемой для реализации люминесценции на основе ионов Ln^{3+} , если нет другого пути возбуждения. Однако правила отбора для переходов не являются абсолютно строгими, поскольку $4f$ волновые функции не являются полностью разделенными, что сопровождается слабым поглощением света. Те же самые особенности характерны и для $4f-4f$ излучательных переходов. За исключением электронных конфигураций $4f^0$ (La^{3+} и ионов 3 группы Sc^{3+} и Y^{3+}) и $4f^{14}$ (Lu^{3+}), все трехвалентные ионы лантаноидов показывают люминесценцию из-за излучения $4f-4f$. Высвечивание, как правило, происходит непосредственно в основное состояние. Излучение происходит в широком диапазоне от ультрафиолетовой области (Gd^{3+}) до видимой (в основном Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) и могут также охватывать более широкий диапазон в ближней инфракрасной (NIR) части спектра для Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} .

2.4.2. Люминесценция Ln-MOF.

Сегодня имеются многочисленные сообщения о люминесцирующих Ln-MOF [13-16, 22, 34]. В большинстве случаев линкеры представлены карбоксилатными

лигандами, а Tb^{3+} и Eu^{3+} являются наиболее часто используемыми ионами металлов для реализации люминесценции в МОКС. Поскольку правила отбора и низкие вероятности перехода трехвалентных ионов Ln ограничивают поглощение света, сенсбилизация лигандом является одним из возможных способов обойти проблему поглощения. Таким образом, для процесса возбуждения используется один компонент соединения. [22] Если энергетические уровни возбужденных лигандов совпадают с возбужденными 4f состояниями ионов лантаноидов, энергия может быть перенесена в лантаноиды, из состояний которых наблюдается типичное 4f-излучение. Такие процессы называются антенными эффектами или сенсбилизацией люминесценции. К ним обычно приводят лиганд-металл перенос заряда (LMCT), а также могут быть задействованы синглетные и триплетные состояния лигандов. На сегодняшний день наиболее люминесцентными координационными полимерами являются плотные каркасы. Примером плотного каркаса на основе карбоксилатного лиганда является $\{[Tb(\text{HBPТСА})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{H}_4\text{BPТСА} = 4,4'$ -бипиридин-2,2', 6,6'-тетракарбоновая кислота), который показывает зеленую люминесценцию, связанную с Tb^{3+} [14]. Ярким примером люминесцентного Ln-MOF, проявляющего постоянную микропористость, сопровождаемую люминесценцией Tb^{3+} , является MIL-103 (Tb). [15]. А, например, МОКС с Eu^{3+} и 4,4'-этин-1,2-диилдобензоата в качестве линкеров демонстрирует типичную красную люминесценцию, которую можно включать и выключать путем добавления и удаления йода [16].

За счёт пористости люминесценция в МОКС также может быть достигнута посредством гостевых молекул, которые могут быть полезны для сенсбилизации люминесценции ионов Ln^{3+} . Для некоторых МОКС показана люминесценция Eu^{3+} путем возбуждения с помощью бипиридина (bipy) из поры.

Большое химическое и структурное сходство вдоль ряда лантаноидов позволяет смешивать их путем статистической замены ионов. Введение, например, ионов Eu^{3+} в решетки нелюминесцентных МОКС приводит к люминесцентным структурам. Таким образом, для получения люминесценции требуется лишь небольшое количество люминесцентных ионов лантаноида. Процесс добавления малых количеств называется допированием. Смешивание различных люминесцентных ионов может быть непосредственно использовано для настройки цвета излучения МОКС. Несколько исследований Ln-MOF фокусируются на статистической замене Eu^{3+} и Tb^{3+} и показывают перестраиваемый цвет излучения

от зеленого до красного. Цвет излучения зависит от отношения $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [33]. Это явление наблюдается и для нанокристаллов [34].

В статье [47] четыре различных иона лантаноида были смешаны для достижения и настройки излучения белого света в каркасе на основе терефталата $[\text{La}_{1.600}\text{Dy}_{0.352}\text{Tb}_{0.040}\text{Eu}_{0.008}(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$. В данном МОКС лантан функционирует как разделитель для центров люминесценции.

В смешанном Ln-MOF $[\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Gd}_{1-x-y}(\text{BTB})(\text{DMSO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ переключение между синей, белой и желтой люминесценцией было достигнуто путем управления процессом переноса энергии от лиганда к металлу и металла к металлу путем изменения длины волны возбуждения [43].

В процессе лиганд-сенсibilизированной люминесценции настройка цвета между зеленым и красным может быть достигнута при низких концентрациях люминесцентных центров, что позволяет выгодно уменьшить требуемое количество лантаноидов.

Помимо замены центров связности, пористость МОКС дает возможность захватывать люминесцентные ионы в пористой системе МОКС и тем самым создавать подходящую среду для люминесценции этих ионов. Для этой цели сам МОКС не должен иметь центров, составленных ионами Ln. Примером такого подхода является Zn-карбоксилат МОКС с ионами Ln^{3+} , инкапсулированными в поры структуры для наблюдения люминесценции.

В некоторых Ln-MOF предоставлены более экзотические пути возбуждения люминесценции, такие как эффекты внутреннего фильтра. В этом процессе один компонент МОКС отвечает за подачу энергии возбуждения, необходимой для излучения другой части. Однако излучение не передается в процессе переноса энергии. Вместо этого ионы лантаноидов перепоглощают энергию излучения органического скелета МОКС. Примерами таких Ln-MOF являются, например, 1,2,3-триазолаты ионов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} .

Для некоторых МОКС возможно наблюдение апконверсионной люминесценции, которая заключается в поглощении нескольких длинноволновых фотонов с последующим переизлучением коротковолнового фотона. Для реализации такого процесса требуются уровни энергии, обеспечивающие последовательное поглощение двух фотонов с малой энергией. Для МОКС, например, была реализована система, которая генерирует интенсивную синюю люминесценцию при возбуждении на 580 нм.

2.4.3. Чувствительность по люминесценции Ln-MOF.

Одновременная пористость и люминесцентные свойства Ln-MOF дают возможность для анализа различных химических веществ по их влиянию на люминесценцию МОКС. Таким образом, адсорбированное вещество становится аналитом, так как можно отслеживать его взаимодействием с каркасом и соответствующие изменение в люминесценции. Для люминесцентных процессов в видимом диапазоне это дает легко наблюдаемый параметр [10, 13-16, 19, 20, 27]. Поскольку взаимодействие между МОКС и аналитом может влиять на все процессы от поглощения света и переноса заряда и энергии до излучения, каждый из них подходит для зондирования люминесценции с помощью Ln-MOF. Сложные или более постепенные изменения в люминесценции и времени жизни могут быть зарегистрированы спектрометром. Люминесцентные Ln-MOF могут использоваться для определения химических веществ, варьирующихся от небольших молекул неорганического газа до летучих органических молекул (ЛОС), катионов и анионов. В последние годы люминесцентные Ln-MOF были исследованы в качестве быстрых детекторов для взрывчатых веществ, таких как нитроароматики [27]. Показано, что люминесцентные пленки Tb (BTC) (H₂O) на ITO имеют селективность излучения Ln для сильнополярных и протонных органических растворителей [35]. МОКС Eu / Tb-ITQMOF-1 и Eu / Tb-ITQMOF-2 с использованием лиганда h₂fipbb (H₂h₂fipbb = 4,4'-(гексафторизопротопилен) бис (бензойная кислота)) были показаны как один из первых примеров для определения этанола по люминесценции МОКС. Они также являются яркими примерами двойных магнитолюминесцентных систем.

В дополнение к обнаружению нейтральных объектов заряженные ионы из растворов также могут быть обнаружены люминесцентными Ln-MOF. Ионы переходных металлов, такие как Cu²⁺, Mn²⁺ и Co²⁺, были успешно обнаружены с помощью МОКС Eu-pdc, pdc²⁻ = пиридин-3,5-дикарбоксилата [21]. Связывание ионов переходных металлов приводит к изменениям в люминесценции Eu³⁺ [43], так, например, Fe³⁺ приводит к полному гашению люминесценции, а захват Zn²⁺ приводит к включению эмиссии Eu³⁺.

3. Структура MOF-76.

Одной из интересных структур с точки зрения люминесцентных свойств Ln-MOF's является MOF-76. Структура MOF-76 впервые была описана в группе Омара Яги в 2005. [48]

MOF-76 состоит из узлов Ln-O-C построенных на 7-координированных центрах Ln(III). Каждый центр связан с 6 карбоксильными группами и лигандом

воды. Центры связаны между собой через бензольное кольцо тримезиновой кислоты (H_3BTC). Полученные единицы упаковываются в тетрагональном порядке (возможен обратимый переход в моноклинную фазу при нагреве), образуя квадратные каналы размером примерно $6.7 \times 6.7 \text{ \AA}^2$, заполненные молекулами DMF. Молекулы растворителя могут быть удалены из пор путём нагревания.

Стандартным синтезом для структуры MOF-76 является солвотермальный синтез из нитратов редкоземельных металлов в растворителе DMF при 80°C - 150°C с возможным добавлением H_2O , EtOH и других добавок. Важно отметить, что добавление ацетата натрия позволяет получать наноструктурные MOF-76.

На сегодняшний день по структуре MOF-76 существует всего несколько десятков статей, в которых авторы фокусируются в основном на сорбционных, каталитических и магнитных свойствах данной структуры. Люминесцентным свойствам уделено недостаточно внимания, несмотря на то, что MOF-76, как представитель Ln-MOF's, представляет значительный интерес для люминесцентных приложений.

Разными авторами сообщалось о синтезе структуры MOF-76 со всеми элементами ряда лантаноидов: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Кроме того, показана возможность создания парных лантаноидных структур и биметаллических структур с Y [57].

С точки зрения катализа MOF-76 интересен благодаря наличию ненасыщенных металлических центров, которые могут выступать в роли каталитических центров [49, 58]. Например, в работе Gustafsson [52] представлена серия структур $[Ln(btc)(H_2O)]3\text{guest}$, где (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, and Yb; guest: DMF or H_2O) образцы которой действуют как эффективные катализаторы реакции цианосилилирования альдегидов. Отмечается, что такие катализаторы могут быть переработаны и повторно использованы без потери их кристалличности и активности ($TON=111$). Для данной серии стоит отметить, что во время высвобождения ДМФ и молекул воды из каналов структуры под действием температуры происходит обратимый переход из тетрагональной фазы в моноклинную. Также каталитические свойства структуры MOF-76 были показаны в реакциях этерификации [60] и при конденсировании Кновенагеля [59].

Сорбционные исследования показывают, что термически активированные соединения MOF-76 имеют высокую пористость с удельной площадью поверхности по БЭТ от $676 \text{ m}^2/\text{g}$ (Er) до $1080 \text{ m}^2/\text{g}$ (Y). [54,55] Для изучения характеристик пор и возможности хранения газа исследуются сорбционные емкости по N_2 , Ar и H_2 .

Изотермы адсорбции-десорбции всех соединений MOF-76 показывают типичное поведение типа I. Для серии микропористых МОКС $\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) количество поглощенного водорода колеблется от 1,40 до 1,79 вес.% при 77 К (1 атм), что показывает перспективные характеристики материала для хранения H_2 . [54] В работе Xiao Lian и Bing Yan показана селективная адсорбция различных красителей, которая, как утверждается, обусловлена электростатическим взаимодействием молекул красителя и каркаса. Этот результат указывает на то, что MOF-76 (Ln) может быть использован для удаления катионных красителей в водной среде. [61]

Магнитные свойства MOF-76 рассмотрены в двух работах. Работа Guanghua Li и Zhan Shi [56] показала, что обратимая сорбция/десорбция терминальных скоординированных молекул воды и гостевых молекул может переключать медленную магнитную релаксацию в классической системе МОКС $\text{Dy}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})\text{DMF}$ за счёт влияния на координационную среду ионов Dy^{III} . А в статье Almášia, Zelenáka и Zelenáková [57] исследовано влияние обмена/отсутствия растворителя на магнитные и структурные свойства микропористого металлоорганического каркаса MOF-76 (Gd).

В группе Banglin Chen исследуется возможность применения люминесцентных центров Eu^{3+} и Tb^{3+} в структурах MOF-76 для распознавания и обнаружения малых молекул и ионов по изменению в интенсивности люминесценции. [58] В статье [59] показан перенос энергии с лиганда BTC на ионы Eu^{3+} , а также отмечено, что спектр люминесценции в значительной степени зависит от молекул растворителя, особенно в случае ДМФ и ацетона, которые проявляют наиболее значительные усиливающие и тушащие эффекты, соответственно.

Подробно люминесцентные свойства описаны в статье Jie-Sheng Chen [56], в которой представлены структуры с Eu , Nd и La на основе нафталиновой кислоты и структура $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]$. В спектрах фотолюминесценции соединений с Eu и Nd наблюдаются полосы излучения, характерные для соответствующих люминесцентных ионов, свечение органического лиганда в этих соединениях не наблюдается. Отсутствие излучения лиганда предполагает передачу энергии от лигандов к металлическому центру лантаноида во время люминесценции. Соединения с Eu проявляют сильную красную люминесценцию при возбуждении 355 нм. Накачка 580 нм соединения с Nd приводит к ультрафиолетовому излучению

(391нм) и интенсивным синим полосам (449нм) через апконверсионный процесс. Времена жизни люминесценции для образцов с Eu различаются в зависимости от кислоты в структуре: 1,0мс для NDC и 0,84мс для BTC. Это различие объясняется наличием молекул воды в структуре с BTC.

В работе Bing Yan [60] рассматриваются двойные структуры на основе [MOF-76 (Y)] с ионами лантаноидов (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}) изоструктурные MOF-76. Подробно исследованы фотофизические свойства этих гибридных систем, чтобы выявить характерное излучение соответствующего иона Ln^{3+} при ультрафиолетовом излучении. Среди ионов лантаноидов соединения на основе ионов Y^{3+} обычно используются в качестве матриц для традиционных люминесцентных порошков, в то время как ионы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} и Dy^{3+} действуют как активаторы. Также в работе исследована микропористая структура Y(BTC) в качестве матрицы(nH_2O), который использует Y в качестве центрального металла, бензолтрикарбоновую кислоту (H_3BTC) в качестве линкера и ионы лантаноидов (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}) в качестве активаторов для получения ряда люминесцентных МОКС. Регулируемая по цвету люминесценция этих гибридных систем была реализована путем регулирования отношения концентрации допирования.

Люминесценция MOF-76 (Ln) в основном объясняется уровнями возбужденных органических лигандов с последующим переносом энергии на резонансные возбужденные уровни ионов лантаноидов, которые затем демонстрируют резкое и сильное излучение света. [62]

4. Апконверсия

Ап-конверсия – нелинейный оптический процесс преобразования длинноволнового возбуждающего излучения в коротковолновое, обусловленный суммированием энергии электронного возбуждения [63]. Для ап-конверсионных люминофоров, длина волны люминесценции короче, чем длина волны возбуждающего излучения, в отличие от большинства люминофоров, для которых характерен так называемый «Стоксов сдвиг», в результате которого длина волны люминесценции больше, чем длина волны возбуждающего излучения за счет безызлучательной потери части энергии.

Явление возникновения ап-конверсионной люминесценции с длиной волны меньшей, чем у возбуждающего излучения было открыто в 1966 г. В.В. Овсянкиным и П.П. Феофиловым [64] и одновременно и независимо Франсуа Озелем [65] на

различных кристаллах, содержащих трехвалентные редкоземельные ионы (РЗИ). Процесс преобразования низкоэнергетичного возбуждающего излучения в люминесценцию с повышением частоты был назван Овсянкиным и Феофиловым «преобразование частоты вверх». Франсуа Озель дал этому явлению название “APTE effect” (“for addition de photon par transferts d’energie”). Позднее в англоязычной литературе за процессами, обусловленными суммированием энергии электронного возбуждения через реальные энергетические состояния закрепилось название «ап-конверсия посредством передачи энергии» (energy transfer upconversion, ETU) или просто ап-конверсия [66].

Различные нелинейные оптические процессы подробно описаны в литературе [67, 68]. Все нелинейные процессы можно разделить на те, которые происходят через реальные энергетические уровни, и те, которые реализуются при участии квази-виртуальных энергетических состояний. Процессы, происходящие через квази-виртуальные энергетические уровни, имеют очень низкую эффективность [63]. На практике эти процессы реализуются при использовании импульсных фемтосекундных лазеров, обеспечивающих высокие плотности мощности возбуждающего излучения, порядка Мегаватт на квадратный сантиметр. К таким процессам относят двухфотонное поглощение (2 photon absorbtion, 2PA) – одновременное поглощение двух фотонов возбуждающего излучения без привлечения реальных промежуточных энергетических уровней, генерацию второй гармоники (second harmonic generation, SHG) – удвоение частоты излучаемого света без поглощения на промежуточных состояниях, а также кооперативную сенсibilлизацию и люминесценцию.

Хотя теоретические аспекты кооперативных явлений и ап-конверсионной люминесценции весьма похожи, ап-конверсионное преобразование происходит через реальное энергетическое состояние, в результате чего эффективность ап-конверсионного преобразования на 5 порядков выше, а необходимые плотности мощности на 5-10 порядков ниже [69]. Метастабильное промежуточное энергетическое состояние, при участии которого происходит ап-конверсионное преобразование, должно обладать длительным временем жизни. Подходящими временами жизни обладают триплетные состояния молекулярных хромофоров, а также энергетические уровни редкоземельных (РЗ) ионов. Люминесценция редкоземельных ионов происходит в результате оптических переходов внутри 4f оболочки. Кристаллическое поле матрицы, в которой находятся РЗ ионы, частично

снимает запрет, однако сила осциллятора для таких переходов мала ($f=10^{-6}-10^{-5}$), следовательно, радиационное время жизни составляет порядка миллисекунд.

Как правило, процессы ап-конверсионного преобразования рассматриваются для $4f-4f$ переходов между энергетическими уровнями трехвалентных редкоземельных ионов, которые находятся в инертной кристаллической матрице. Один из ионов служит сенсibilизатором или донором (чаще всего Yb^{3+}), а другой – активатором или акцептором (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}) [70].

Ап-конверсионное преобразование представляет собой комбинацию таких процессов как возбуждение редкоземельного иона посредством поглощения возбуждающего излучения из основного и возбужденного состояний, прямая и обратная передача энергии между взаимодействующими ионами, релаксация при излучательном переходе в основное состояние, безызлучательная внутрицентровая релаксация и миграция по ионам одного типа [71].

Самый простой вариант ап-конверсионного преобразования задействует только один оптический центр, так называемое двухступенчатое поглощение. При этом два фотона последовательно поглощаются одним ионом: сначала происходит поглощение одного фотона из основного состояния, а затем поглощение из возбужденного состояния. В 1970-х появились сообщения об эффективной сенсibilизированной ап-конверсии при легировании двумя типами ионов, что вызвало повышенный интерес к этой теме, который только усилился после получения первых ап-конверсионных наноматериалов [72]. Сенсibilизированная ап-конверсионная люминесценция возникает при передаче энергии между двумя типами взаимодействующих ионов. Ионы-сенсibilизаторы поглощают возбуждающее излучение и безызлучательно передают энергию ионам активаторам, которые излучают ап-конверсионную люминесценцию при релаксации в основное состояние. Преобразование может происходить за счет двух актов передачи энергии, или же ион активатор в момент передачи энергии может уже находиться в возбужденном состоянии за счет поглощения из основного состояния.

Поглощение возбуждающего излучения является первым этапом ап-конверсионного преобразования. Теория поглощения возбуждающего излучения и спонтанной эмиссии для трехвалентных РЗ ионов хорошо изучена [73].

Под действием внешнего возбуждающего излучения возможны также индуцированные переходы с излучением энергии. Кроме индуцированного поля, существует спонтанное испускание излучения. При отсутствии других процессов,

приводящих к релаксации, вероятность излучательного перехода обратно пропорциональна радиационному (собственному) времени жизни состояния, с которого происходит переход. Экспериментально наблюдаемое время жизни обычно меньше собственного из-за различных процессов тушения.

Релаксация из возбужденных состояний на нижележащие может также происходить безызлучательно. Вероятность безызлучательного перехода зависит от энергии фононов материала матрицы и величины энергетического зазора между состояниями ΔE_{if} . Процессы излучательной и безызлучательной релаксации являются конкурирующими. Снижение вероятности безызлучательной релаксации является одним из подходов к повышению эффективности ап-конверсионного преобразования.

Основной особенностью ап-конверсионного преобразования является процесс передачи энергии ионом-сенсibilизатором на основное или промежуточное возбужденное состояние иона акцептора. Передача энергии может быть излучательной или безызлучательной. При излучательной передаче происходит испускание фотона ионом сенсibilизатора и перепоглощение ионом акцептора.

Теоретическое описание безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии в паре донор-акцептор было сделано Ферстером в 1948 году [71] и позднее дополнено Декстером [74]. Безызлучательная передача энергии между ионами, находящимися на близком расстоянии друг от друга осуществляется посредством обмена электронами между донором и акцептором [70]. Этот процесс называется обменным взаимодействием и описывается теорией Декстера. При обменном взаимодействии вероятность передачи энергии экспоненциально убывает с ростом расстояния между донором и акцептором. Обменное взаимодействие реализуется только при очень высоких концентрациях допирующих примесей.

Помимо прямой передачи энергии от донора к акцептору, возможна также обратная передача, при которой ион акцептора переходит в нижележащее состояние, а ион донора переходит в возбужденное состояние. Этот процесс можно описать теми же уравнениями, что и прямую передачу энергии, с учетом населенностей соответствующих состояний, между которыми происходит передача.

Среди всех процессов, конкурирующих с ап-конверсией при передаче энергии, основным является обычная люминесценция при релаксации из возбужденного состояния в основное.

Теоретически эффективность ап-конверсионного преобразования определяется вероятностью поглощения, релаксации, передачи электронного возбуждения и электрон-фононным взаимодействием [65]. На эти параметры оказывают влияние расстояние между ионами, симметрия ближайшего окружения, наличие тушащих примесей и передача энергии ионам примеси [70], миграция энергии по ионам донора, плотность мощности накачки. Большинство подходов к повышению эффективности основаны на снижении количества тушащих центров и повышении вероятности поглощения. Выбор материала матрицы, концентрации допирующих примесей [74, 75], а также методики синтеза (влияние на размер, форму, кристаллическую структуру, свойства поверхности [74,75]) имеют важное значение для получения эффективных ап-конверсионных люминофоров. Добиться дополнительного повышения эффективности можно путем оптимизации режимов возбуждения (длина волны, плотность мощности, длительность импульса возбуждающего излучения).

Выбор ионов-сенситизаторов с большим коэффициентом поглощения, а также увеличение концентрации ионов сенситизаторов исторически были первым подходом для повышения эффективности поглощения и преобразования возбуждающей энергии ап-конверсионными люминофорами. В качестве сенситизатора наиболее часто используют трехвалентные ионы Yb^{3+} . Это связано с большим сечением поглощения иттербия на длине волны 980 нм. В качестве ионов активаторов наиболее часто используются Er^{3+} , Tm^{3+} , и Ho^{3+} , обладающие разветвленной структурой энергетических уровней. Выбор иона активатора определяет спектр ап-конверсионной люминесценции.

Для ап-конверсионных частиц, легированных парой ионов Yb^{3+} и Er^{3+} характерны полосы люминесценции в зеленом (510-570 нм) и красном (660 нм) диапазонах спектра, соответствующие переходам иона Er^{3+} $2\text{H}_{11/2}$, $4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ и $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$. Люминесценция в синей части спектра соответствует переходам $4\text{F}_{5/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ (450 нм), $2\text{P}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{11/2}$ (470 нм), и $4\text{F}_{7/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ (495 нм). Также при высоких плотностях мощности накачки и высоких концентрациях иттербия может наблюдаться пик люминесценции на 410 нм, соответствующей 4х фотонному процессу. Для ап-конверсионных частиц, легированных парой ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

характерны пики люминесценции на 451, 481, 646 и 800 нм, соответствующие переходам $1D_2 \rightarrow 3F_4$, $1G_4 \rightarrow 3H_6$, $1G_4 \rightarrow 3F_4$ и $3H_4 \rightarrow 3H_6$.

Как и все многофотонные процессы, эффективность ап-конверсионного преобразования зависит от плотности мощности возбуждающего излучения. В общем случае, наклон зависимости интенсивности ап-конверсионной люминесценции от плотности мощности возбуждающего излучения определяется количеством ИК фотонов n , поглощенных при испускании одного фотона в видимом диапазоне. При изменении плотности мощности накачки, интенсивность переходов на различные возбужденные состояния, а, следовательно, и их населенность, изменяется с различной скоростью, что позволяет контролировать спектр люминесценции. При сильном увеличении плотности мощности накачки, число ионов, находящихся в промежуточных метастабильных состояниях приближается к равновесному, что приводит к насыщению и дополнительным переходам на высоколежащие энергетические состояния. При этом зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции от плотности мощности становится линейной.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является установление оптических свойств МОКС с РЗЭ в качестве люминесцентных зондов.

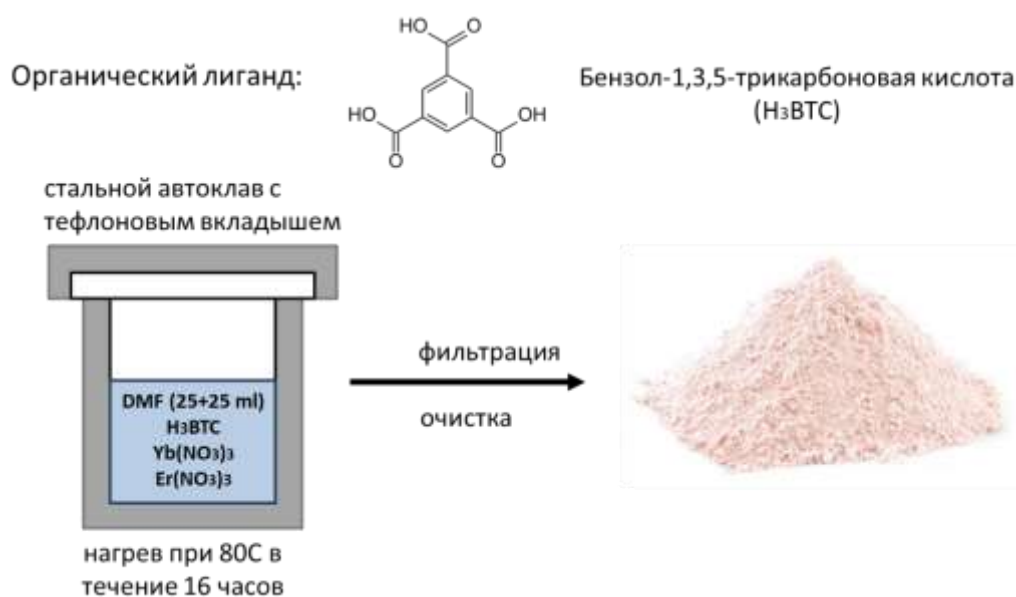
Для реализации поставленной цели в данной работе были поставлены следующие задачи:

- провести сольвотермальный синтез МОКС и получить качественные моно- и биметаллические образцы, соответствующие структуре MOF-76;
- охарактеризовать полученные образцы методами XRD, TGA, BET, SEM, EDX;
- исследовать и проанализировать поглощение полученных структур;
- исследовать люминесцентные свойства структур (в т.ч. апконверсионные);
- определить возможные механизмы переноса заряда и энергии;
- исследовать возможный переход между состояниями активного центра $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$.

Экспериментальная часть

Методика синтеза

Синтез образцов для данной работы был проведён по методике, описанной в патенте с участием автора, который заключается в приготовлении реакционной смеси из двух растворов, предварительно приготовленных путем перемешивания без нагревания. Первый раствор готовят из солей редкоземельных металлов, а именно пентагидрата нитрата иттербия ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) или пентагидрата нитрата эрбия ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) или одновременно гидратов солей двух этих металлов, и растворителя диметилформамида. В случае, когда для получения раствора солей редко-земельных металлов берут соли двух металлов, иттербия и эрбия, мольное соотношение пентагидратов нитратов иттербия и эрбия между собой составляет $(\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) : (\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n:1$, где n – мольное содержание пентагидрата нитрата иттербия и должно быть больше 1. Вторым раствором является раствор бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты в растворителе диметилформамиде. Общая концентрация солей редко-земельных металлов в первом растворе не превышает 9 ммоль/л, а общая концентрация бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты во втором растворе составляет не менее 42 ммоль/л. Далее для получения реакционной смеси первый раствор соли редко-земельных металлов прикапывают без контроля скорости при интенсивном перемешивании при комнатной температуре ко второму раствору бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты. Полученную реакционную смесь переливают в тefлоновый реактор, который плотно закрывают крышкой и помещают в печь, которая нагрета до 85-150°C, и проводят реакцию без перемешивания при указанной температуре в течение 12-16 часов.



Далее реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, фильтруют, а образовавшуюся твердую фазу промывают сначала в 30 мл диметилформамида три раза, а затем в 30 мл этанола три раза, после чего подвергают ее сушке в вакууме при 300°C в течение 30 минут, чтобы удалить оставшийся растворитель.

Характеризация образцов

Все полученные образцы характеризовались стандартным набором методов. Для подтверждения кристалличности и соответствия образцов структуре MOF-76 использовался рентгенодифракционный анализ (XRD). Расчетная дифрактограмма для структуры MOF-76 взята из кристаллографической базы данных. Для описания морфологии поверхности и определения размеров частиц были получены изображения со сканирующего электронного микроскопа (SEM). Для определения термической стабильности образцов был проведен термогравиметрический анализ (TGA). Удельная площадь поверхности и характеристики пор образцов проводились методом БЭТ (BET). Для биметаллических образцов также были проведены эксперименты по рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX) для подтверждения заявленного соотношения лантаноидов.

Результаты и обсуждение

Характеризация образцов

Исходя из полученных дифрактограмм (рис.1) можно сделать вывод, что все синтезированные образцы имеют высокую степень кристалличности, так как на всех дифрактограммах отчетливо видны характерные рефлекссы. Из сравнения дифрактограмм образцов с расчетной дифрактограммой для структуры MOF-76 можно заключить, что все образцы соответствуют заданной структуре.

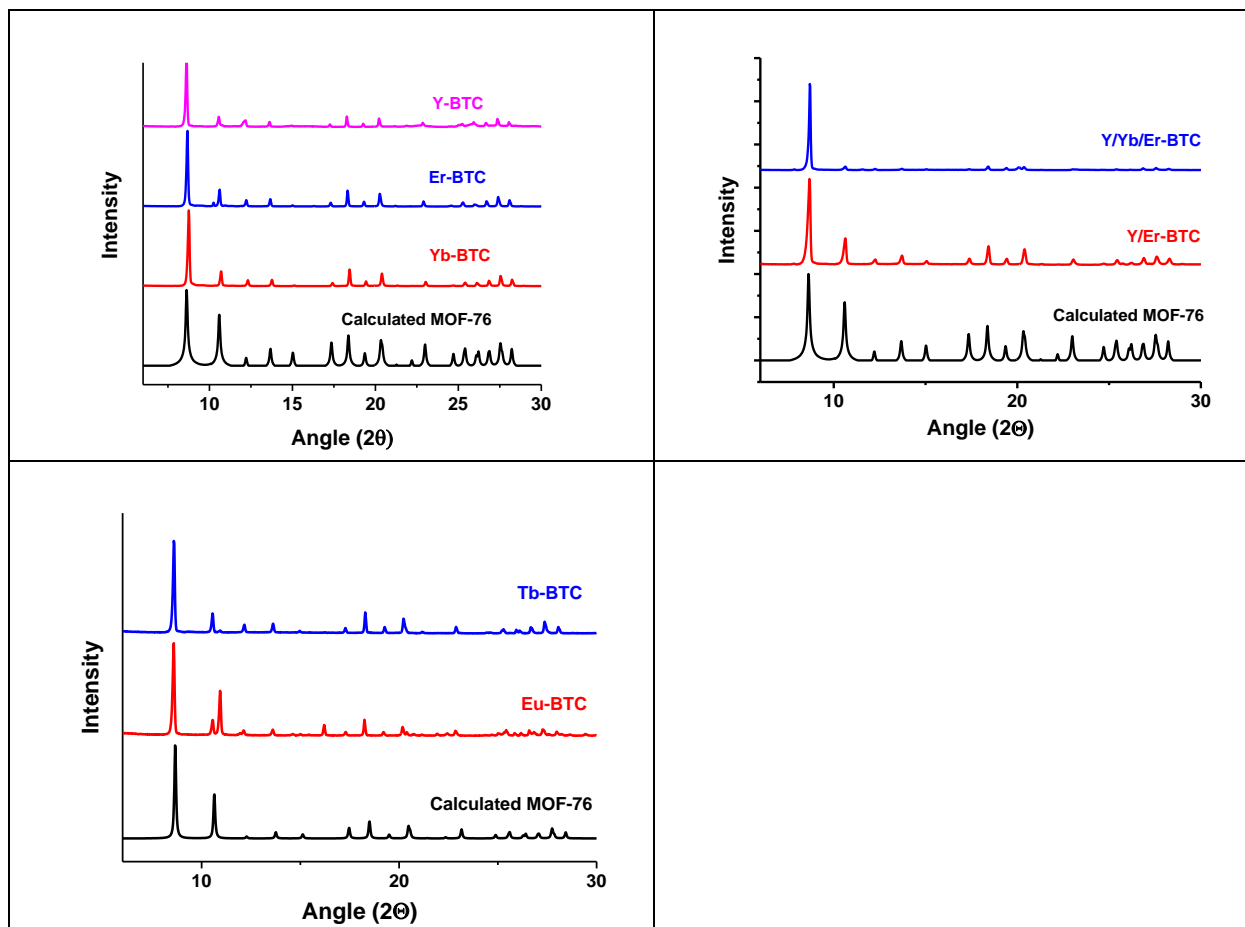


Рисунок 1. Дифрактограммы синтезированных образцов

На изображениях со сканирующего электронного микроскопа (рис. 2) видно, что образцы представляют собой кристаллические частицы игольчатой формы, что соответствует морфологическому описанию для данной структуры в литературе.

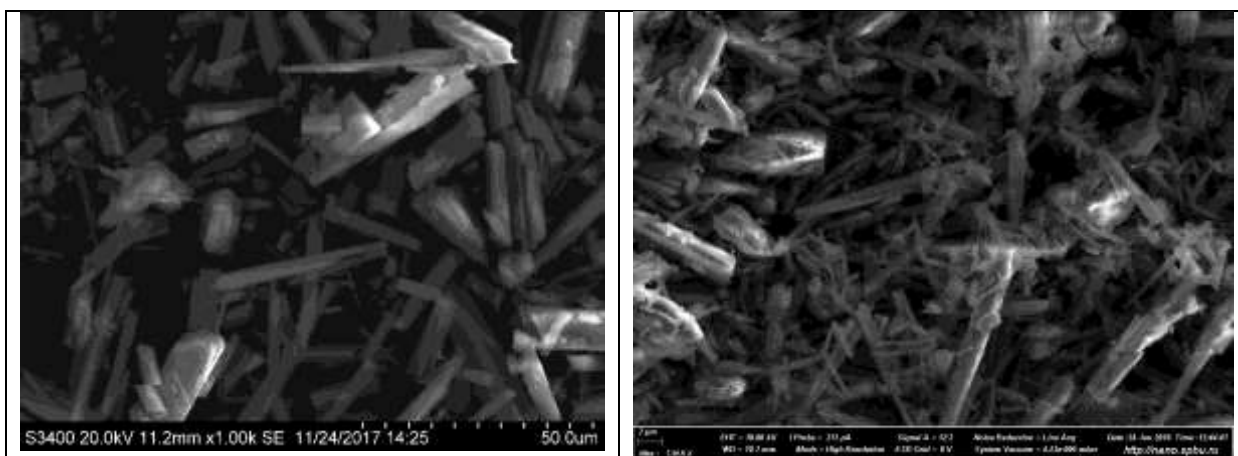


Рисунок 2. SEM-изображения образцов.

Данные термогравиметрического анализа (рис. 3) показывают, что все синтезированные образцы имеют высокую термостабильность вплоть до 450-500С. На графике первые две потери массы в районе 80С и 150С соответствуют удалению из пор воды и других легкосвязанных загрязнений, третья потеря массы в районе 250С соответствует удалению из пор остатков растворителя, оставшегося после синтеза. После 550С наблюдается резкая потеря массы в результате разложения органических линкеров и последующего разрушения структуры.

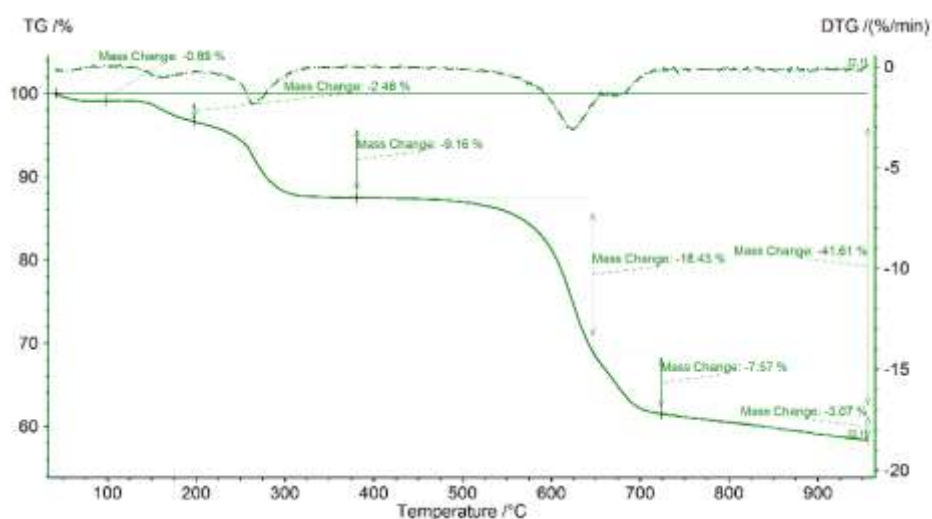


Рисунок 3. Характерная TGA кривая

Согласно данным порометрии БЭТ в средняя удельная площадь поверхности образцов составляет порядка 650 м²/г.

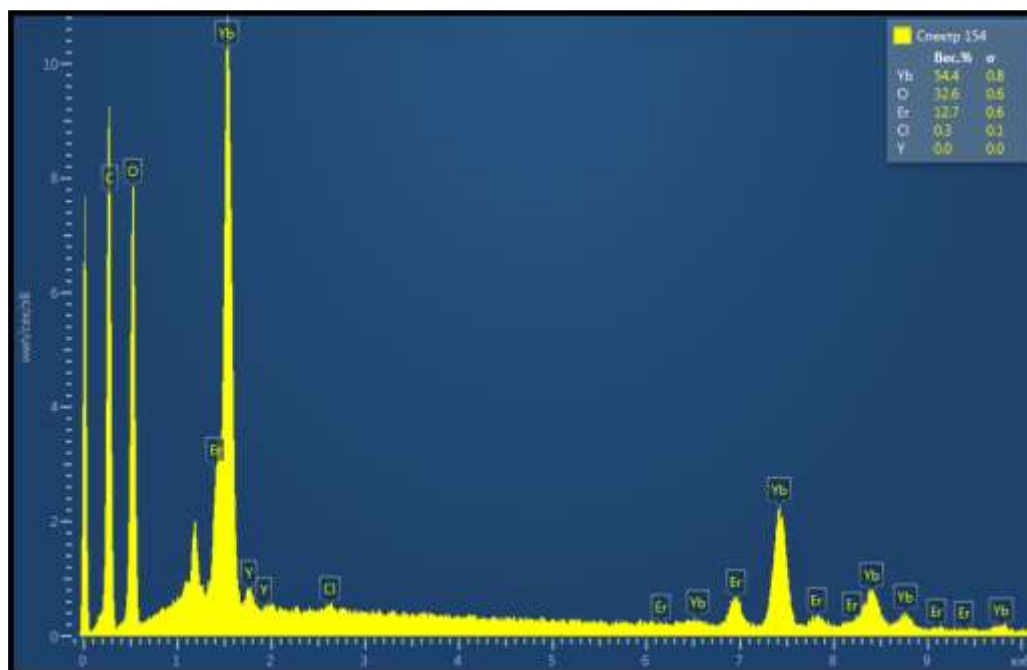


Рисунок 4. EDX спектры образца Y/Yb/Er-BTC

Обобщая данные всех экспериментов по характеристике можно сделать вывод, что синтезированные образцы полностью соответствуют заявленной структуре MOF-76.

Поглощение образцов

На спектрах поглощения (рис. 5, 6, 7) для всех образцов хорошо видно, что полученные МОКС имеют две характерные области поглощения, соответствующие поглощению структурообразующих частей. В ультрафиолетовой области можно наблюдать широкую полосу, характерную для поглощения органического линкера - бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты. Далее в видимой и инфракрасной области можно наблюдать набор разрешенных пиков, относящихся к поглощению металлического кластера и соответствующих богатому набору уровней лантаноидов.

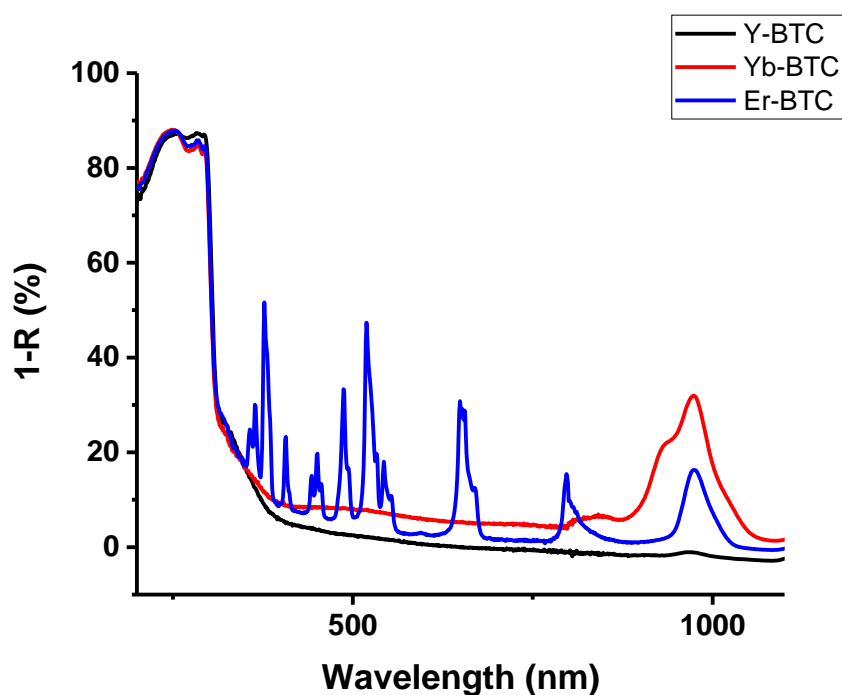


Рисунок 5. Спектры поглощения монометаллических образцов Y-BTC, Yb-BTC, Er-BTC.

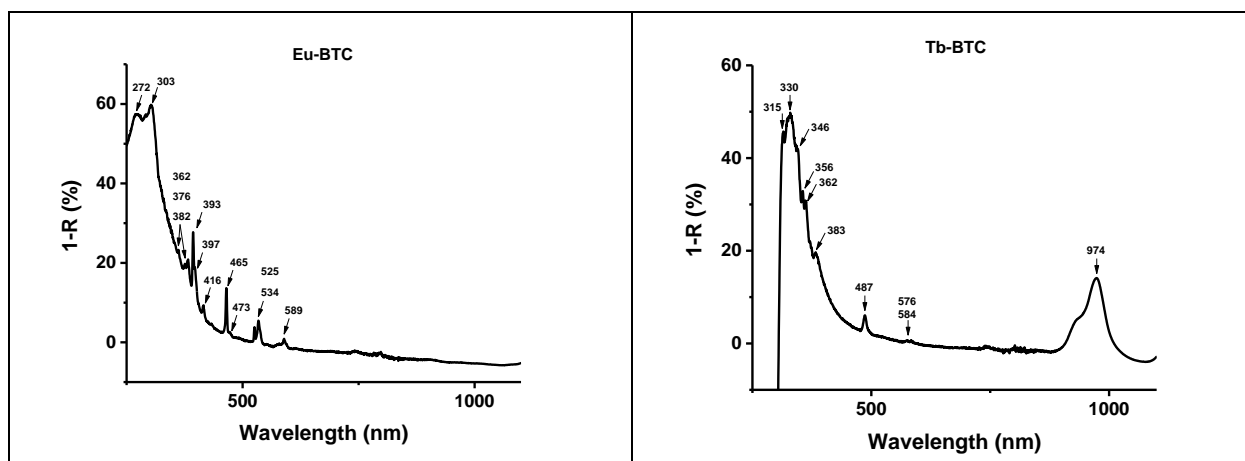


Рисунок 6. Спектры поглощения монометаллических образцов Eu-BTC и Tb-BTC.

Показательно, что поглощение триметаллического образца Y/Yb/Er-BTC представляет собой композицию из поглощения монометаллических образцов (рис. 7). Стоит отметить наличие полосы 975 нм, которая играет роль полосы накачки в процессе апконверсии.

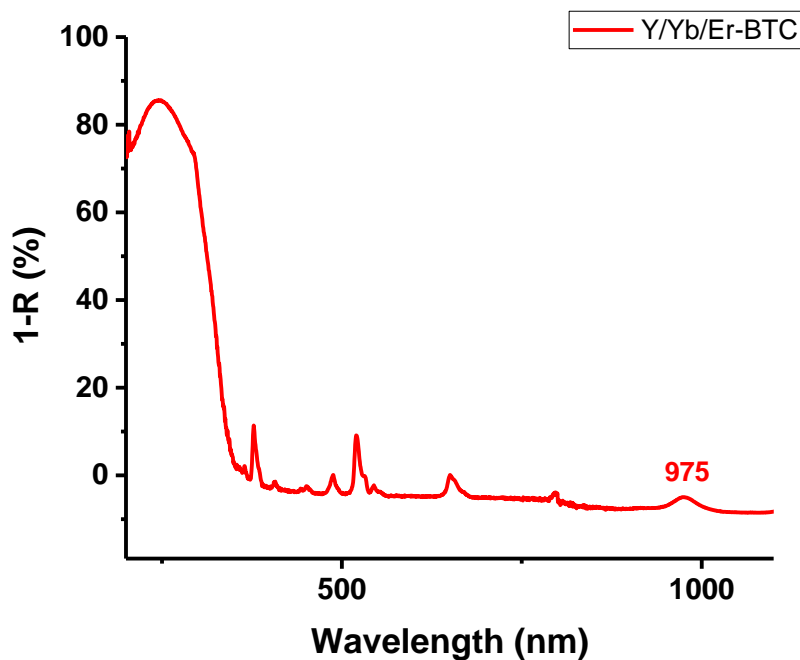


Рисунок 7. Спектр поглощения триметаллического образца Y/Yb/Er-BTC.

Фотостимулированное окрашивание МОКС.

Целью данного эксперимента является определение процессов, которые приводят к изменению в поглощении образцов при их облучении. Вопрос заключается в том, что именно приводит к изменениям в поглощении: активное поглощение в линкере или в металлическом кластере. Для поочередного выделения областей поглощения лиганда и металлического кластера производилось выделение фильтрами разных областей спектра Хе-лампы.

При облучении образца Eu-BTC Хе-лампой с фильтром KV450 ($\lambda > 450$ нм) полностью обрезается область поглощения линкера (рис. 8). Возбуждение происходит непосредственно в области поглощения металла. В результате в спектре поглощения не наблюдается значительных изменений.

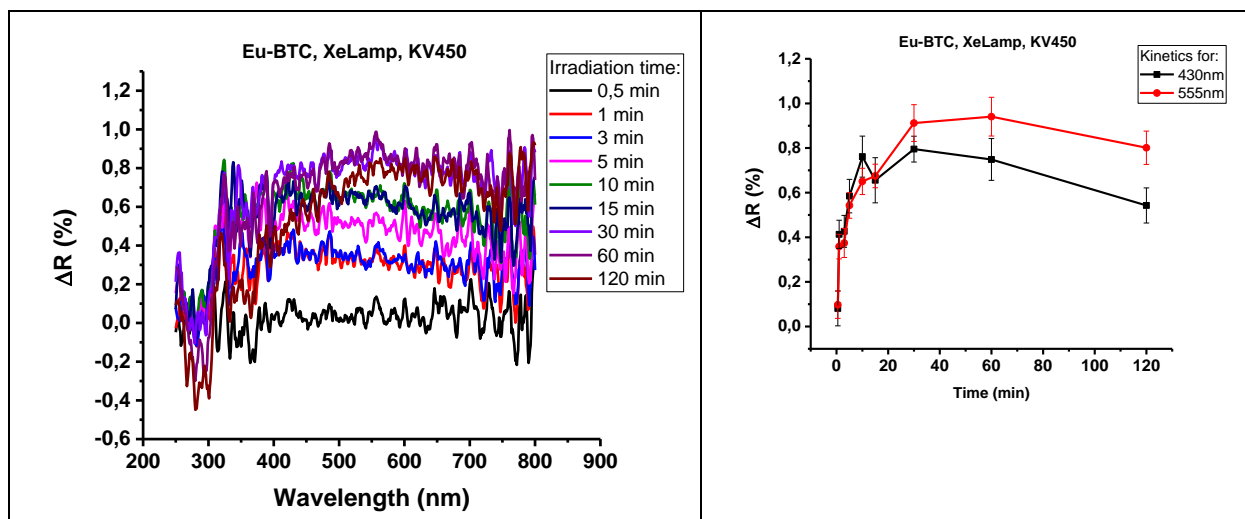


Рисунок 8. А. Разностные СДО-спектры для облученного образца Eu-BTC (засветка полным светом Хе-лампы с фильтром KV450, $\lambda > 450$ нм) В. Кинетика фотоокрашивания для полос 430 нм и 550 нм.

При облучении с фильтром БС-10 ($\lambda > 350$ нм) происходит частичный захват области поглощения линкера, что приводит к появлению в спектре поглощения широкой полосы в области 400 нм, на фоне которой можно наблюдать характерные провалы (рис. 9). Изменения в поглощении составляет несколько процентов. Провалы в спектре соответствуют уменьшению количества центров поглощения, связанных с металлом. Уменьшение количества центров Eu^{3+} может быть связано с изменением при облучении зарядового состояния на 2+ или 4+. Это означает, что в процессе окрашивания происходит перенос электрона либо с линкера на металлический кластер, либо с кластера на линкер.

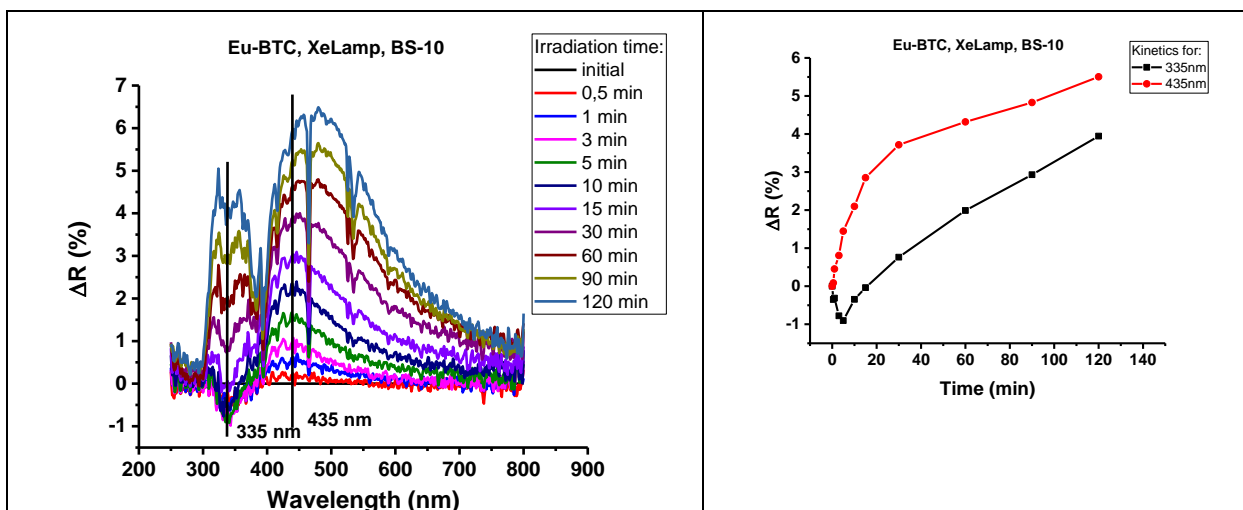


Рисунок 9. А. Разностные СДО-спектры для облученного образца Eu-ВТС (засветка полным светом Хе-лампы с фильтром БС-10, $\lambda > 350$ нм) В. Кинетика фотоокрашивания для полос 335 нм и 435 нм.

При засветке полным светом Хе-лампы (рис. 10), когда облучение захватывает область поглощения линкера целиком, в спектре поглощения наблюдаются значительные изменения, которые оцениваются десятками процентов. Можно сделать вывод, что в процессе фотостимулированного окрашивания МОКС поглощение линкера играет ключевую роль.

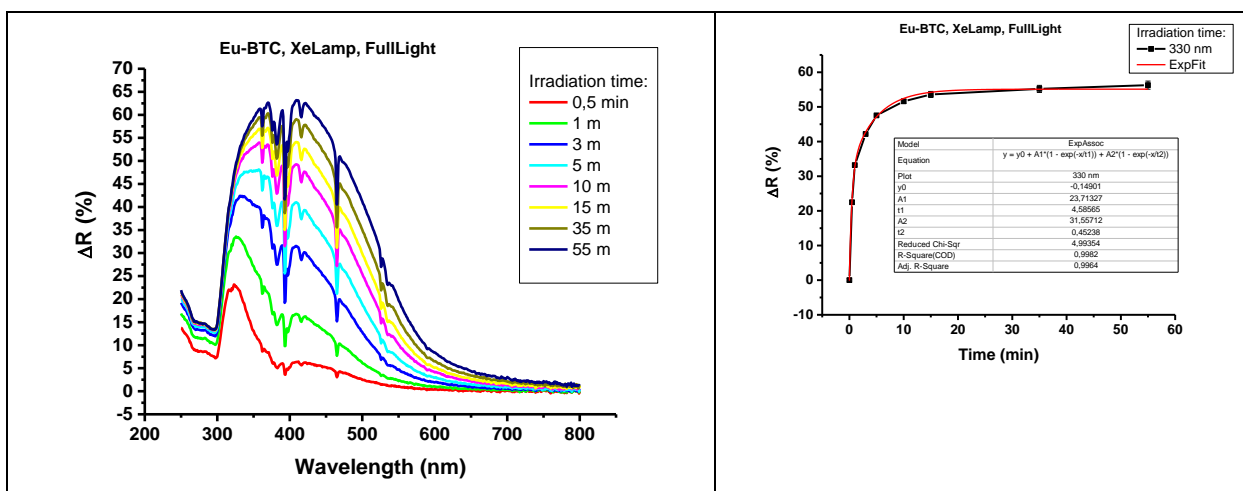


Рисунок 10. А. Разностные СДО-спектры для облученного образца Eu-ВТС (засветка полным светом Хе-лампы) В. Кинетика фотоокрашивания для полосы 330 нм.

Для образца Tb-ВТС наблюдается схожая картина фотоокрашивания. Облучение с фильтром KV450 ($\lambda > 450$ нм) не приводит к значительному окрашиванию (рис. 11).

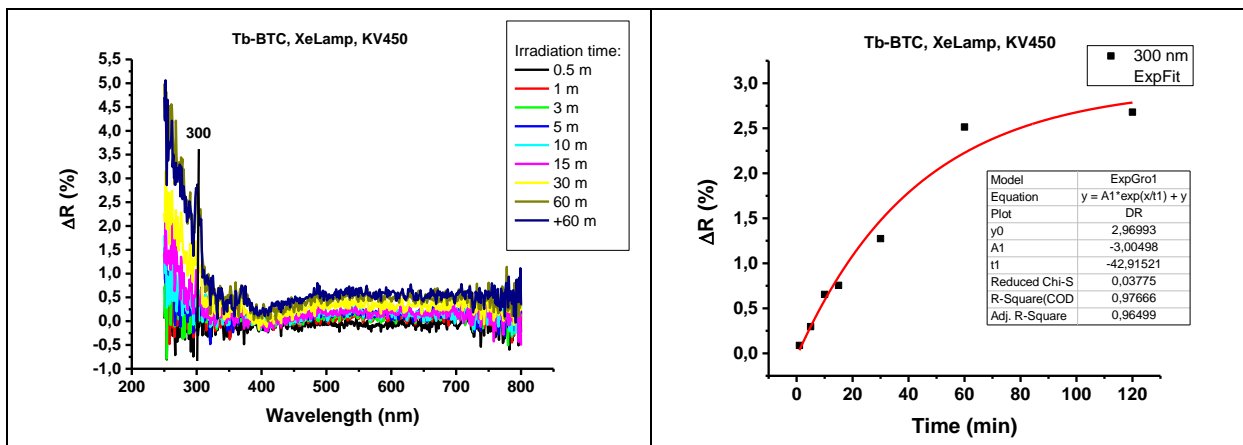


Рисунок 11. А. Разностные СДО-спектры для облученного образца Tb-BTC (засветка полным светом Хе-лампы с фильтром KV450, $\lambda > 450$ нм) В. Кинетика фотоокрашивания для полосы 300 нм.

При облучении с фильтром БС-10 ($\lambda > 350$ нм) и полным светом Хе-лампы (рис. 12 и 13) также наблюдается нарастание широкой полосы в области 450 нм. Металлические провалы, в отличие от Eu-BTC, становятся отчетливо заметны лишь при облучении полным светом.

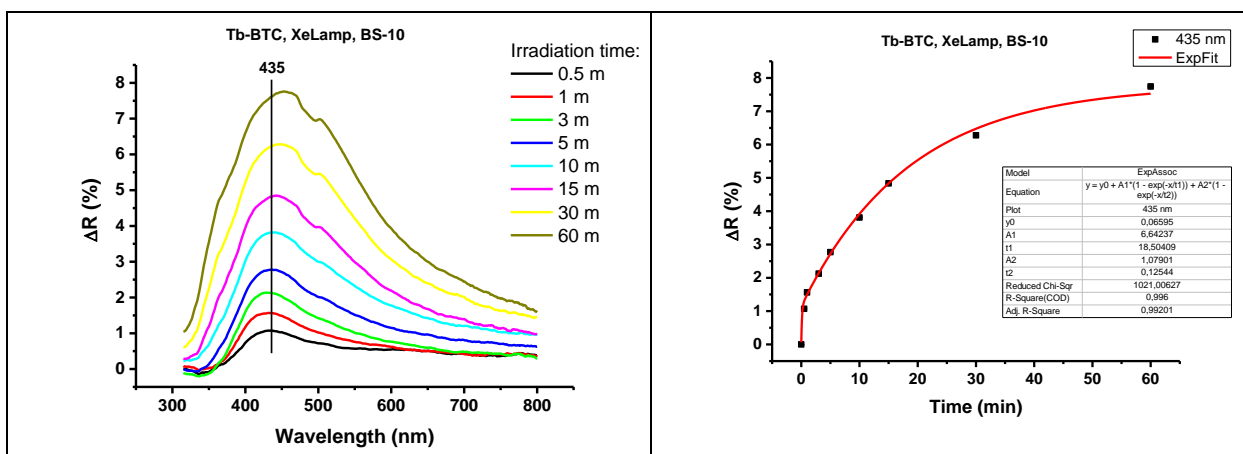


Рисунок 12. А. Разностные СДО-спектры для облученного образца Tb-BTC (засветка полным светом Хе-лампы с фильтром БС-10, $\lambda > 350$ нм) В. Кинетика фотоокрашивания для полосы 435 нм.

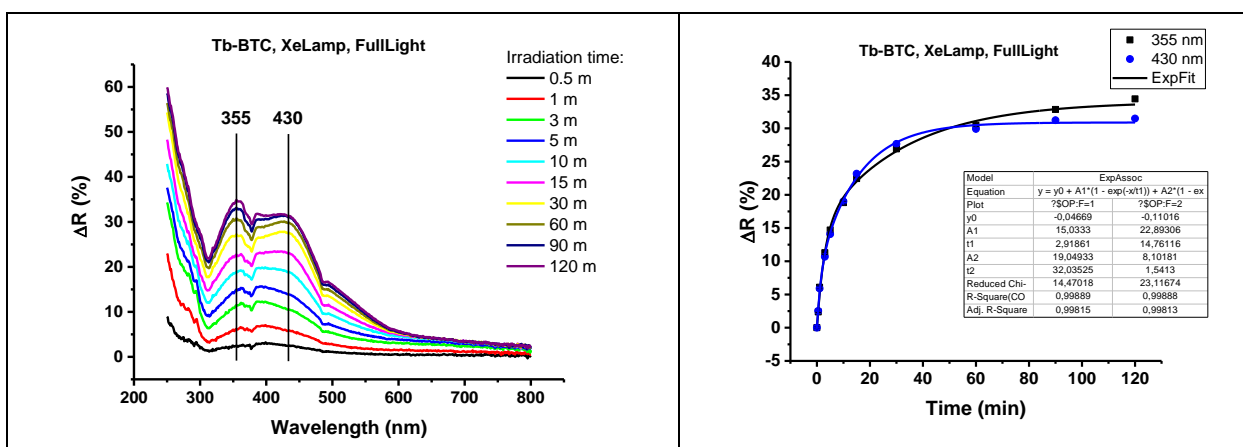


Рисунок 13. А. Разностные СДО-спектры для облученного образца Tb-BTC (засветка полным светом Хе-лампы) В. Кинетика фотоокрашивания для полос 355 нм и 430 нм.

Электронный парамагнитный резонанс

На ЭПР-спектрах после облучения (рис. 14) проявляются сигналы, характерные для парамагнитного центра Eu^{2+} . Образование центров Eu^{2+} подтверждает наличие переноса электрона на металл. Более того, можно сделать вывод, что это именно переход $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, то есть переход электрона с линкера на металл.

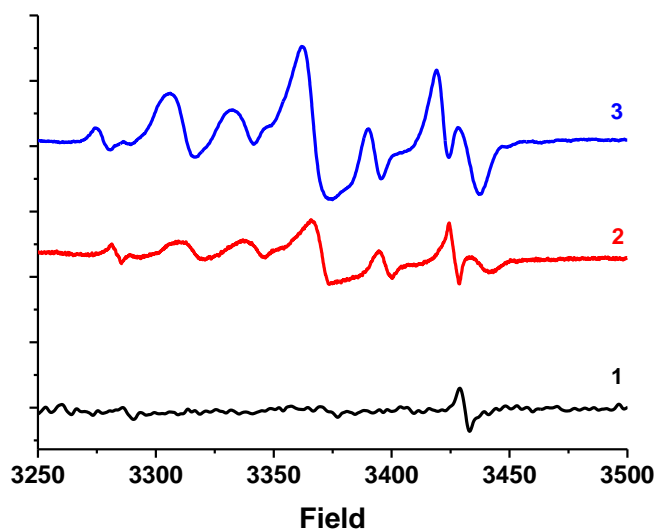


Рисунок 14. ЭПР спектр образца Eu-BTC при $T=100\text{K}$ (1 – до облучения, 2 после начала облучения, 3 – после выключения излучения)

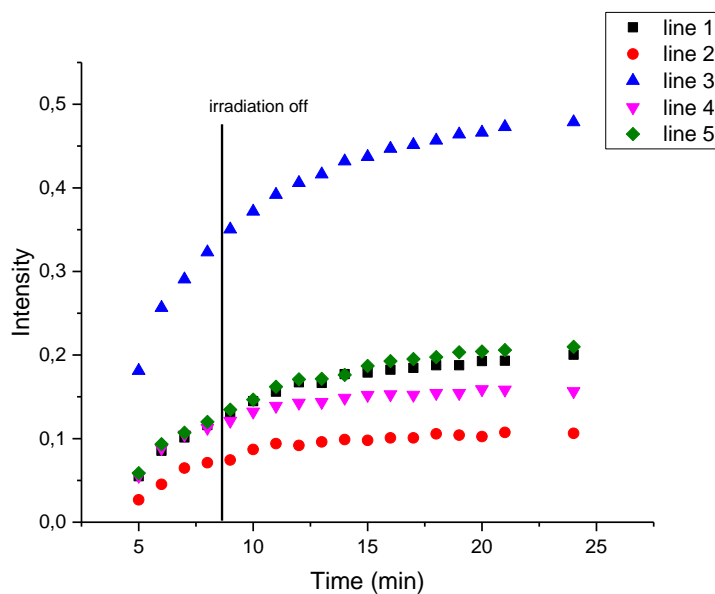


Рисунок 15. Кинетика изменения интенсивности ЭПР-сигналов для образца Eu-BTC при $T=100\text{K}$

Люминесцентные свойства образцов

В спектрах люминесценции для образца Eu-BTC (рис. 16B) наблюдаются характерные для иона Eu^{3+} линии люминесценции в жёлтой и красной областях, соответствующие переходам с уровня $^5\text{D}_0$ на уровни $^7\text{F}_{3,2,1,0}$ (рис. 16A), но не наблюдается характерных линий в зелёной области, что свидетельствует о том, что уровень $^5\text{D}_2$ не заселяется. Также в спектре не наблюдается полос люминесценции от органического линкера.

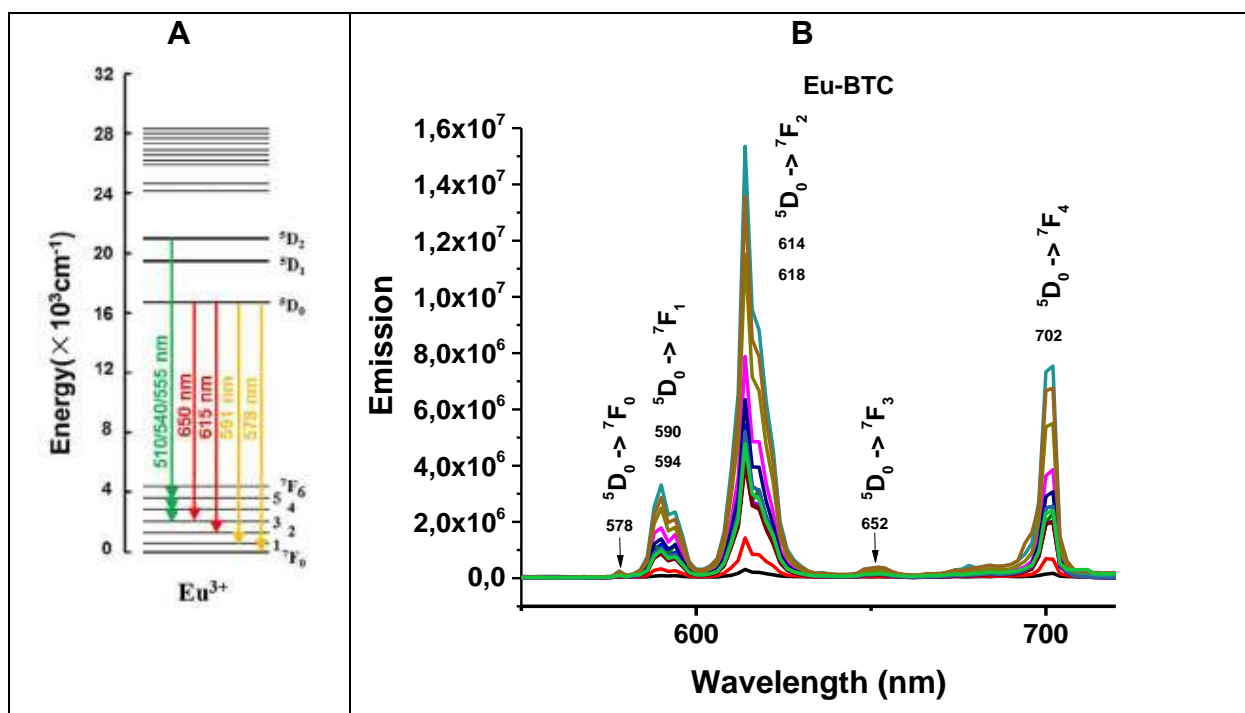


Рисунок 16. А. Энергетическая диаграмма для иона Eu^{3+} В. Спектр люминесценции образца Eu-BTC

Спектры возбуждения для всех полос имеют схожий характер (рис. 17). В спектре возбуждения наблюдается полоса в районе 300 нм, соответствующая поглощению линкера, но в спектре люминесценции не наблюдается полосы люминесценции линкера, что свидетельствует о том, что полоса органической люминесценции тушится за счёт наличия процесса переноса с линкера на металлические центры. Стоит отметить, что при отсутствии в структуре люминесцентных меток в аналогичных структурах (например, Y-BTC или La-BTC) наблюдается органическая люминесценция.

Возможны два канала переноса: перенос заряда и перенос энергии. Перенос заряда должен приводить к появлению Eu^{2+} , но характерных полос люминесценции для этого иона люминесценции не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод, что имеет место процесс безызлучательного переноса энергии с возбужденного линкера на металл.

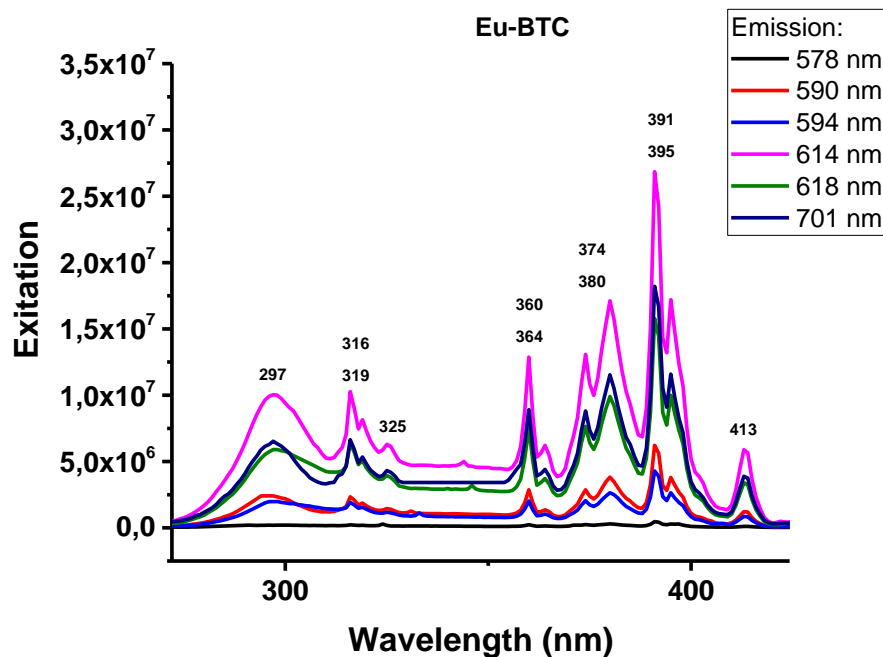


Рисунок 17. Спектр возбуждения образца Eu-BTC.

В спектрах люминесценции для образца Tb-BTC (рис. 18) наблюдаются характерные для иона Tb^{3+} линии люминесценции в видимой области спектра, соответствующие переходам с уровня 5D_4 на уровни $^7F_{6,5,4,3}$ (рис. 18), но не наблюдается характерных линий в синей области, что свидетельствует о том, что уровень 5D_3 не заселяется.

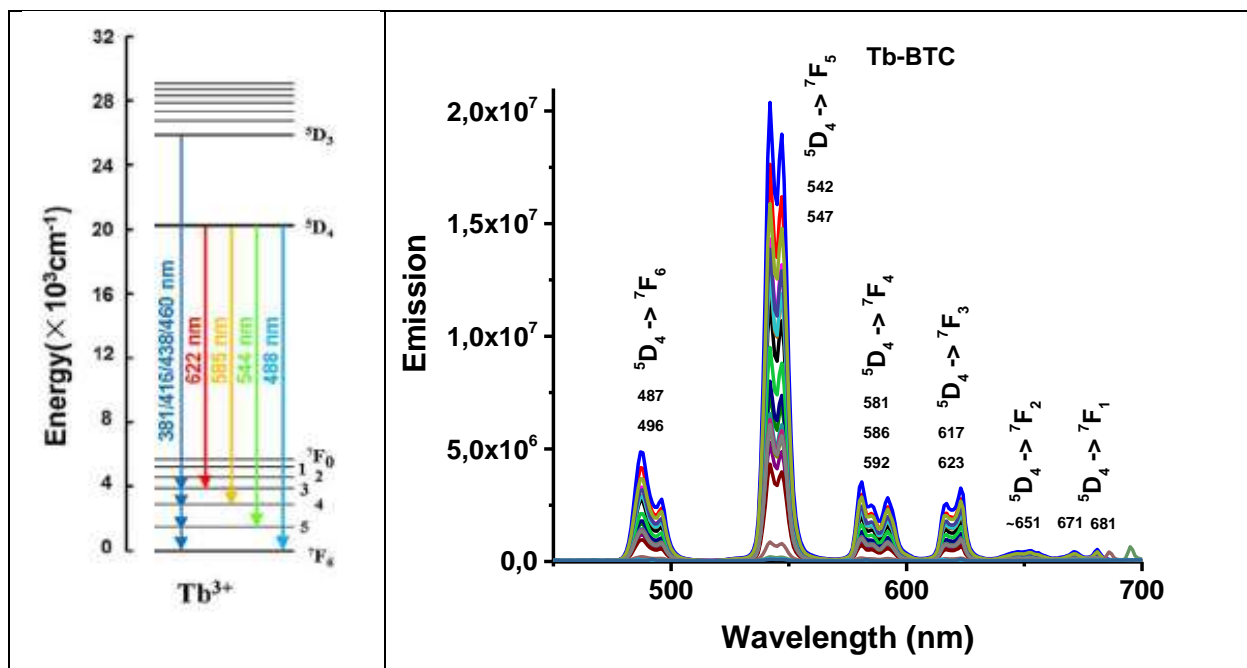


Рисунок 18. А. Энергетическая диаграмма для иона Tb^{3+} В. Спектр люминесценции образца Tb-BTC

В спектрах возбуждения люминесценции для Tb-BTC (рис. 19) наблюдается картина аналогичная образцу Eu-BTC.

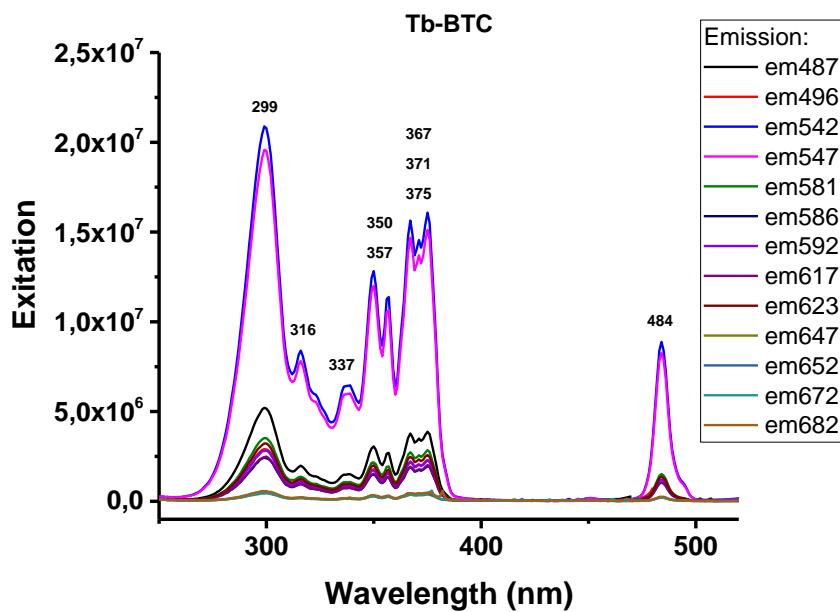


Рисунок 19. Спектр возбуждения образца Eu-BTC.

Влияние фотостимулированного окрашивания на люминесценцию МОКС

Влияние фотостимулированного окрашивания на люминесценцию может быть связано как с изменением состояния органического линкера, так и с изменением зарядового состояния металла. Окрашивание влияет и на механизм возбуждения (рис. 20), и на механизм высвечивания из-за убыли центров. Для образца Eu-BTC облучение приводит к постепенному снижению интенсивности люминесценции при переходе от облучения в видимой части спектра, которое затрагивает лишь металлические центры, к облучению полным светом, которое затрагивает в том числе и линкер.

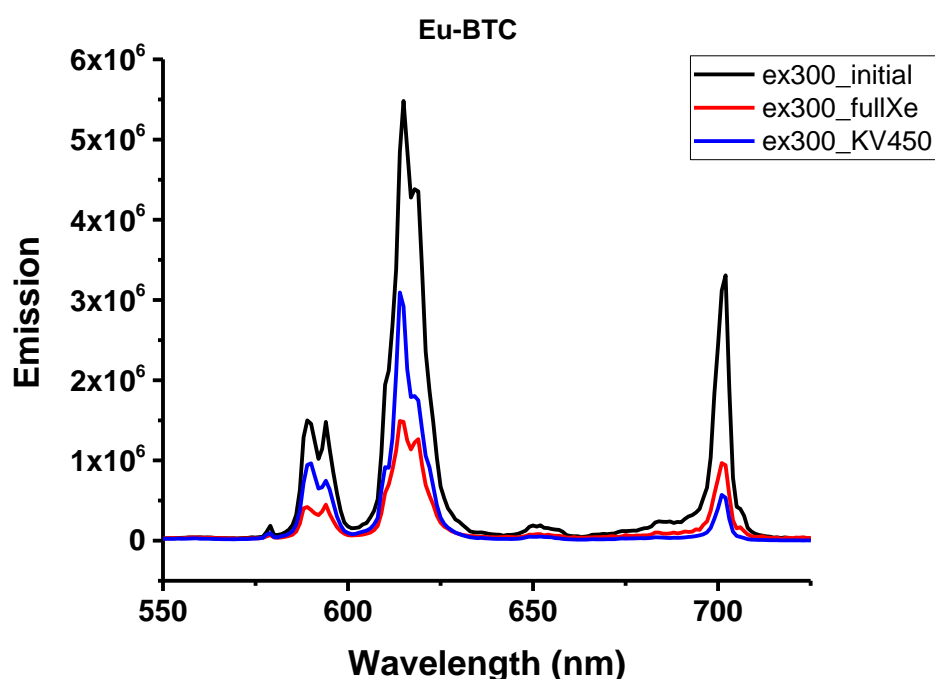


Рисунок 20. Спектр люминесценции образца Eu-BTC при облучении

В спектре возбуждения для Eu-BTC (рис. 21) также наблюдается снижение интенсивности при переходе к облучению полным светом лампы.

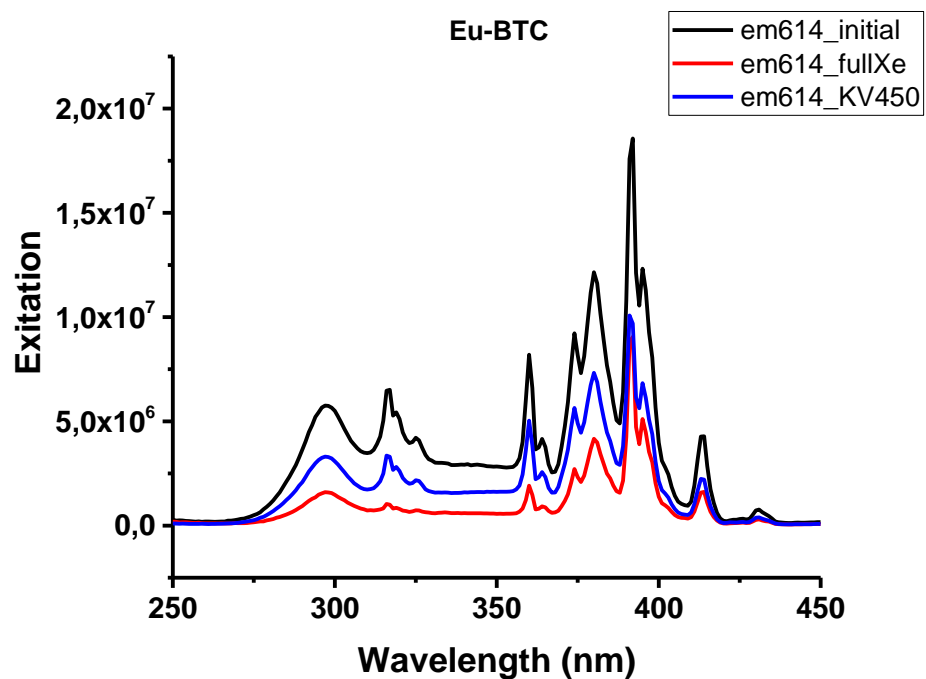


Рисунок 21. Спектр возбуждения люминесценции образца Eu-BTC при облучении

Для образца Tb-BTC наблюдается резкое падение интенсивности люминесценции при облучении (рис. 22).

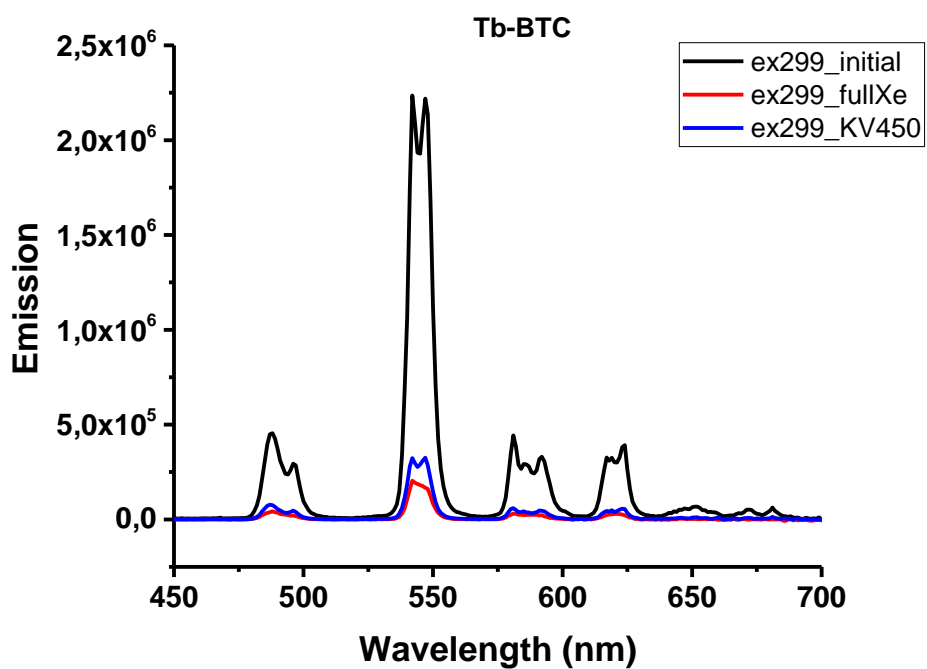


Рисунок 22. Спектр люминесценции образца Tb-BTC при облучении

В спектре возбуждения для системы Tb-BTC при облучении исчезают полосы внутрицентрового возбуждения в металле, но остается канал возбуждения через органический линкер.

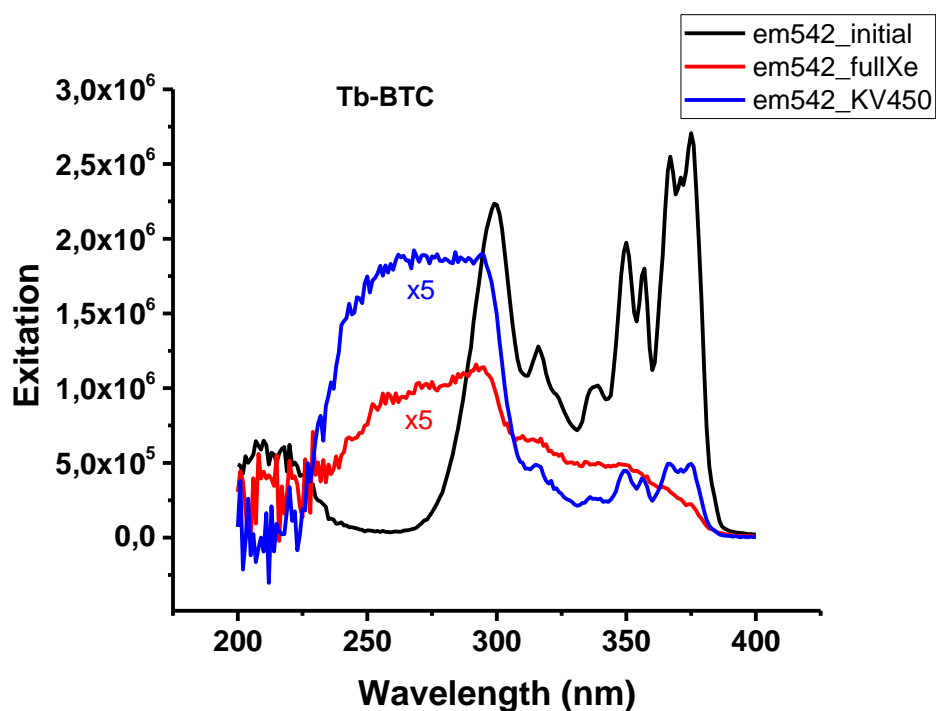


Рисунок 23. Спектр возбуждения люминесценции образца Tb-BTC при облучении

Из анализа спектров можно сделать вывод, что для системы Tb-BTC более характерен и эффективен процесс переноса заряда.

Времена жизни люминесценции

Времена жизни люминесценции вычислялись по кинетикам спада люминесценции. Типичный вид такой кинетики приведен на рисунке 24.

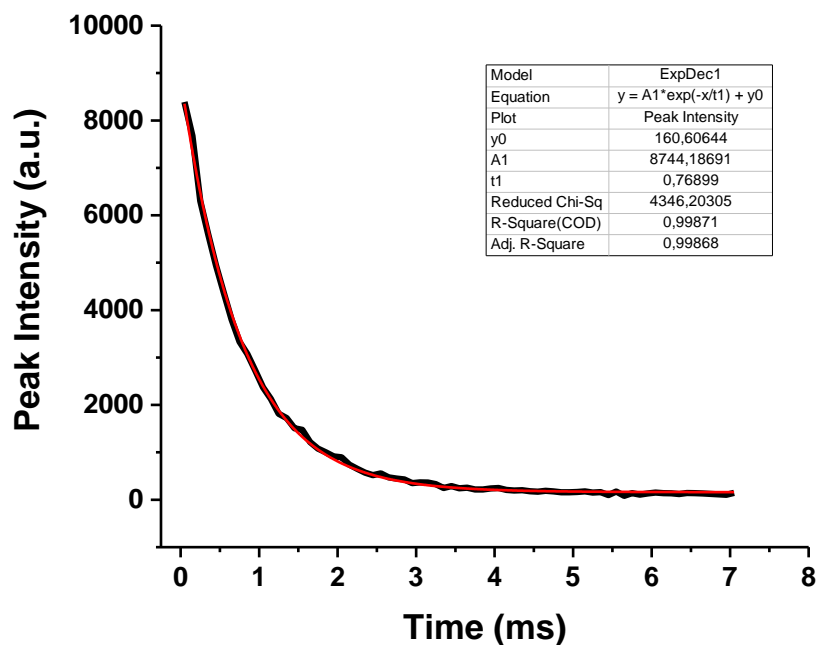


Рисунок 24. Кинетика затухания люминесценции Eu-BTC (возбуждение 300 нм, полоса 614 нм)

Среднее характерное время спада люминесценции для образца Eu-BTC составляет порядка 1 мс. Для образца Eu-BTC времена жизни практически не изменяются при засветке. Из этого можно сделать вывод, что перенос энергии предпочтительнее, а изменения происходят из-за возможного для Eu-BTC переноса электрона.

Среднее характерное время спада люминесценции для образца Tb-BTC составляет порядка 1,4 мс. В структуре Tb-BTC процесс переноса электрона доминирует над переносом энергии, что приводит к существенному изменению времени жизни люминесценции при засветке.

Времена жизни для все полос и разных режимах возбуждения для образцов представлены ниже в таблицах 1 и 2, а так же на диаграммах 1-7.

	em/ex	300	316	360	374	380	391	395	413
initial	590	0,94	0,99	0,98	0,99	0,98	0,99	1,00	1,02
vis	590	1,02	0,99	1,01	1,00	1,04	1,01	1,00	0,99
initial	590	0,74	0,80	0,79	0,77	0,81	0,82	0,80	0,74
fullXe	590	-	-	-	-	-	-	-	-

	em/ex	300	316	360	374	380	391	395	413
initial	614	0,99	0,98	0,99	1,00	0,99	1,00	1,01	1,00
vis	614	1,02	1,01	1,01	1,01	1,03	1,03	1,01	1,02
initial	614	0,85	0,83	0,82	0,82	0,84	0,82	0,81	0,77
fullXe	614	0,51	0,87	0,85	0,87	0,92	0,86	0,87	0,86

	em/ex	300	316	360	374	380	391	395	413
initial	702	0,96	0,93	1,01	0,93	0,98	0,97	0,97	1,02
vis	702	1,00	0,96	1,01	1,02	1,02	0,97	1,04	1,00
initial	702	0,87	0,81	0,80	0,82	0,81	0,77	0,74	0,75
fullXe	702	0,73	0,60	0,81	0,92	0,86	0,81	0,85	0,72

Таблица 1. Времена жизни люминесценции для образца Eu-BTC

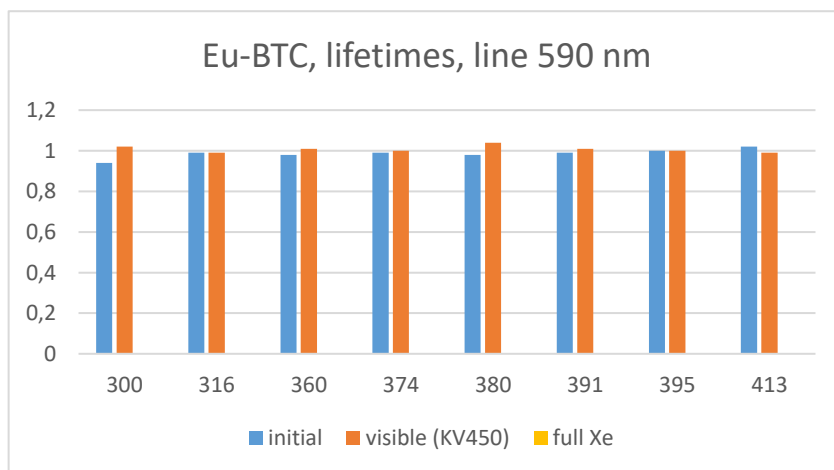


Диаграмма 1.

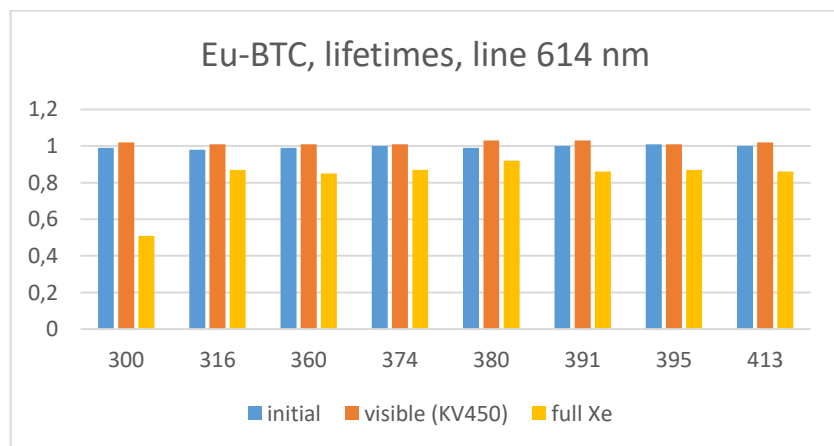


Диаграмма 2.

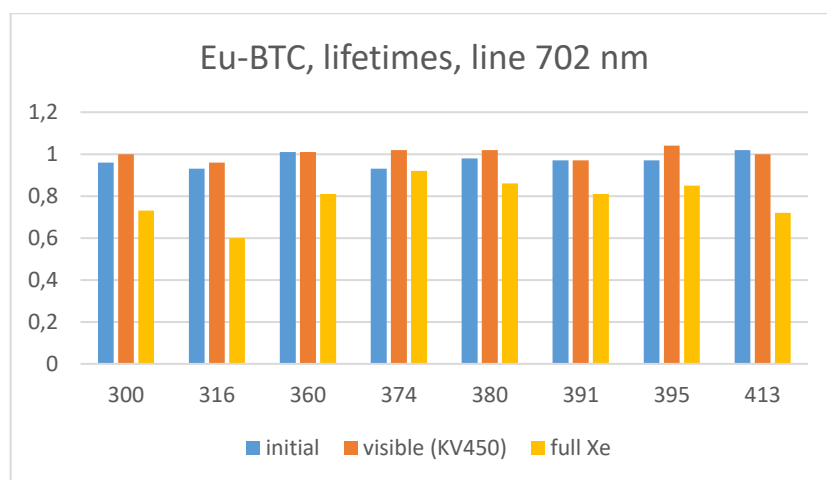


Диаграмма 3.

	em/ex	299	316	323	337	350	357	367	371	375	484
initial	487	1,41	1,32	1,31	1,41	1,35	1,32	1,43	1,41	1,41	1,40
vis	487	1,18	1,63	0,86	0,84	1,18	1,18	0,72	1,69	1,49	1,43
fullXe	487	1,12	0,80	-	0,82	1,12	0,79	0,38	0,76	0,84	1,03

	em/ex	299	316	323	337	350	357	367	371	375	484
initial	496	1,38	1,32	1,28	1,39	1,38	1,34	1,44	1,40	1,42	1,35
vis	496	2,00	1,85	2,00	1,33	2,89	3,79	2,55	0,94	0,22	1,61
fullXe	496	0,25	-	0,97	1,00	1,40	0,39	0,01	-	0,95	0,89

	em/ex	299	316	323	337	350	357	367	371	375	484
initial	542	1,36	1,33	1,38	1,29	1,34	1,37	1,37	1,39	1,40	1,37
vis	542	1,44	1,42	1,24	1,37	1,37	1,55	0,84	1,42	1,61	1,33
fullXe	542	1,26	0,87	0,83	1,20	0,87	0,72	0,70	0,76	0,81	1,03

	em/ex	299	316	323	337	350	357	367	371	375	484
initial	547	1,38	1,35	1,31	1,34	1,34	1,35	1,40	1,38	1,39	1,38
vis	547	1,39	1,36	1,60	1,70	1,08	1,38	1,34	1,07	1,20	1,38
fullXe	547	0,95	1,02	1,26	0,95	0,69	0,71	0,81	0,75	0,73	0,94

	em/ex	299	316	323	337	350	357	367	371	375	484
initial	581	1,37	1,44	1,35	1,22	1,37	1,42	1,47	1,30	1,35	1,34
vis	581	1,77	1,24	2,08	1,74	0,93	0,71	-	0,54	1,76	1,58
fullXe	581	1,60	3,00	0,01	0,01	-	6,72	1,12	0,44	0,01	1,23

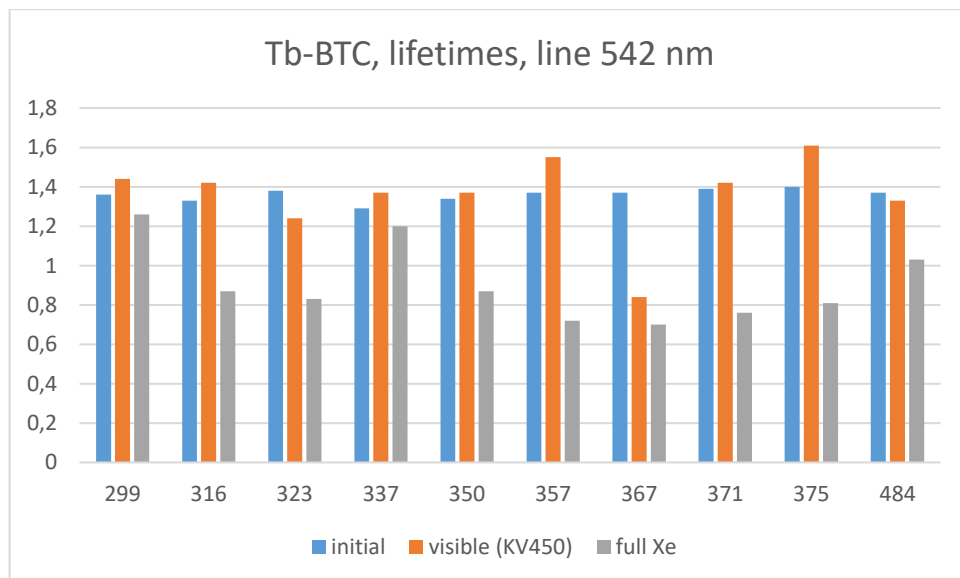
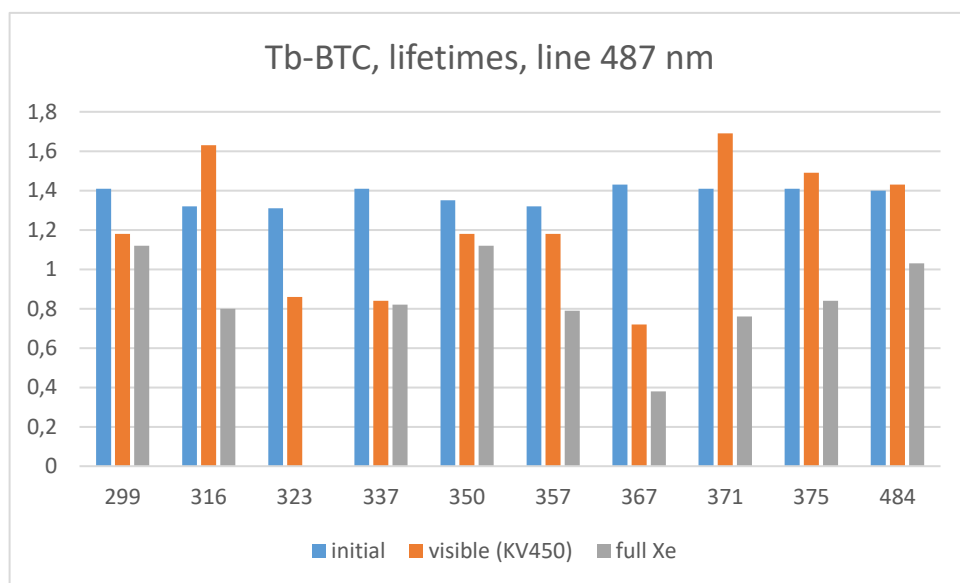
	em/ex	299	316	323	337	350	357	367	371	375	484
initial	586	1,43	1,36	1,50	1,19	1,57	1,22	1,43	1,53	1,38	1,34
vis	586	0,62	2,34	-	-	-	1,01	-	-	1,47	1,35
fullXe	586	0,61	-	0,01	-	-	0,52	0,59	-	-	1,08

	em/ex	299	316	323	337	350	357	367	371	375	484
initial	592	1,32	1,47	1,44	1,13	1,30	1,55	1,37	1,46	1,35	1,49
vis	592	1,67	0,95	3,07	0,68	0,55	1,41	0,04	-	-	1,29
fullXe	592	6,64	-	0,05	-	0,64	-	-	-	0,04	1,15

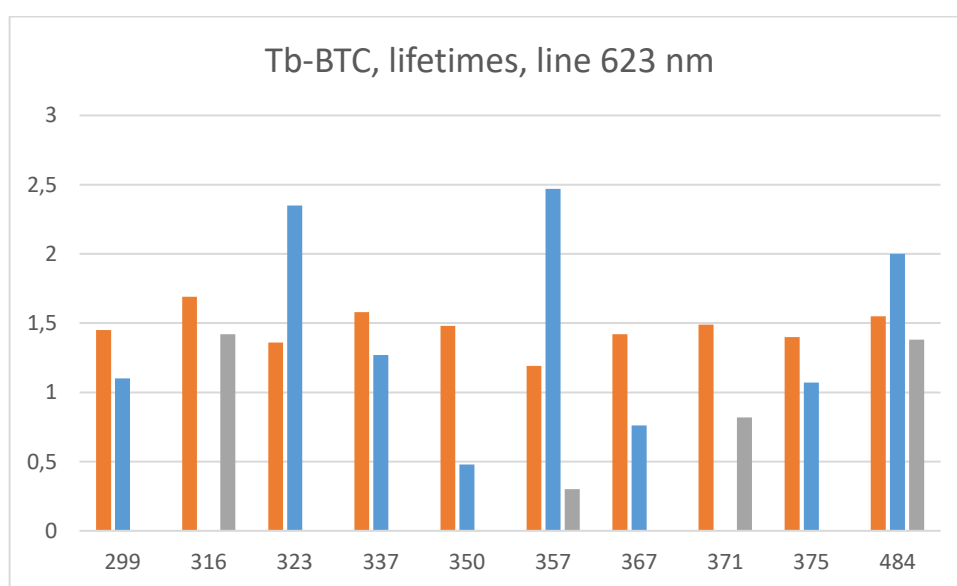
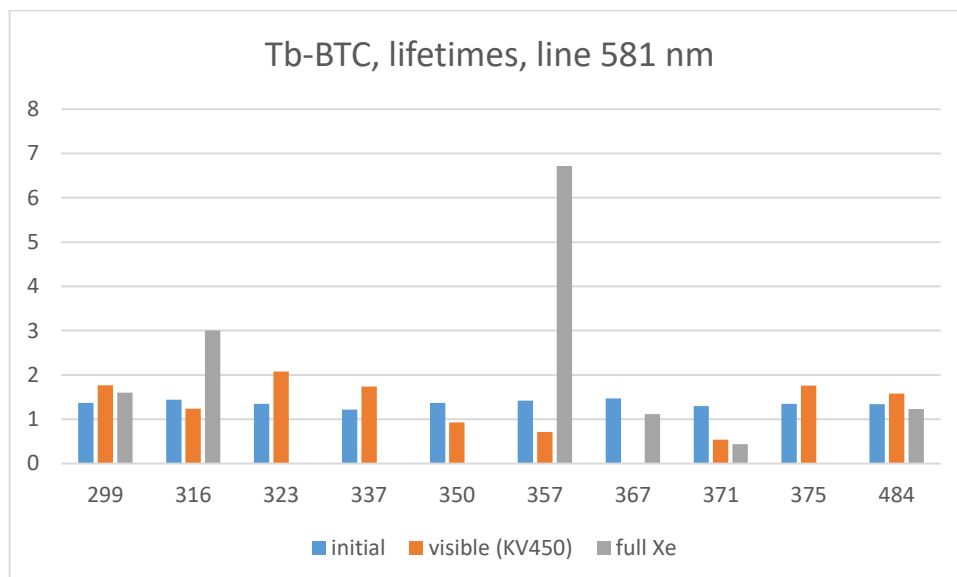
	em/ex	299	316	323	337	350	357	367	371	375	484
initial	617	1,45	1,69	1,36	1,58	1,48	1,19	1,42	1,49	1,40	1,55
vis	617	1,10	-	2,35	1,27	0,48	2,47	0,76	-	1,07	2,00
fullXe	617	-	1,42	-	-	-	0,30	-	0,82	-	1,38

	em/ex	299	316	323	337	350	357	367	371	375	484
initial	623	1,45	1,38	1,44	1,58	1,38	1,27	1,29	1,42	1,43	1,39
vis	623	1,69	-	-	-	-	-	1,56	-	1,00	1,36
fullXe	623	2,55	-	0,12	-	0,28	0,68	-	-	-	1,61

Таблица 2. Времена жизни для Tb-BTC



Диаграммы 4,5.



Диаграммы 6,7.

Апконверсионная люминесценция МОКС

На апконверсионных спектрах (рис. 25) можно видеть полосы в красной 654 нм (переход $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) и зелёной 540 нм ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) и 521 нм ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), а также полосу 407 нм.

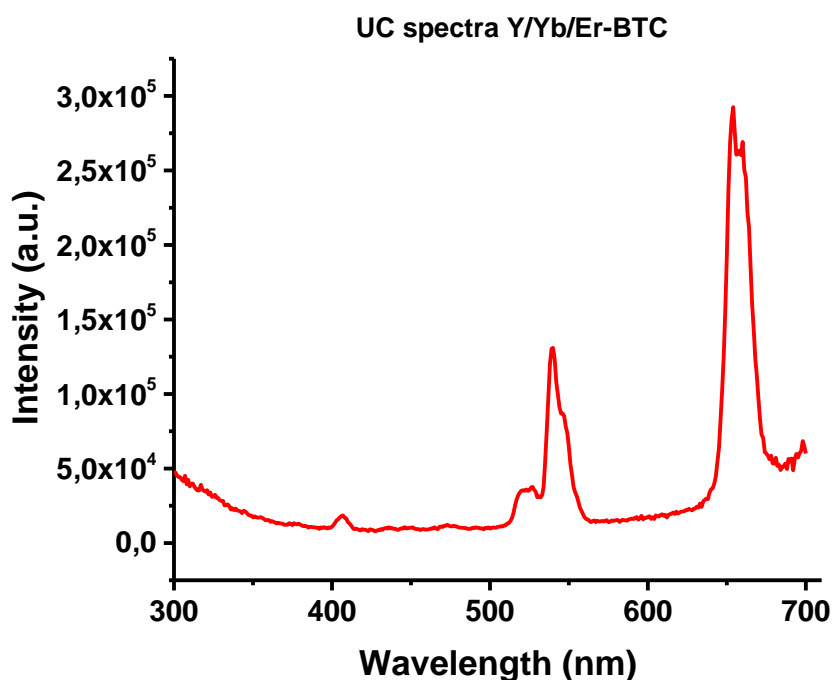


Рисунок 25. Апконверсионный спектр образца Y/Yb/Er-BTC

На рисунке 26 представлены графики зависимости наблюдаемых апконверсионных полос от мощности накачки лазера (на длине волны 975 нм). Видно, что полученные зависимости являются нелинейными, что согласуется с тем, что апконверсия – это нелинейный многофотонный процесс. Однако при сильном увеличении мощности накачки зависимость становится линейной, что может свидетельствовать о том, что число ионов, находящихся в промежуточных метастабильных состояниях приблизилось к равновесному и привело к насыщению, и, как следствие, дополнительным переходам на высоколежащие энергетические состояния.

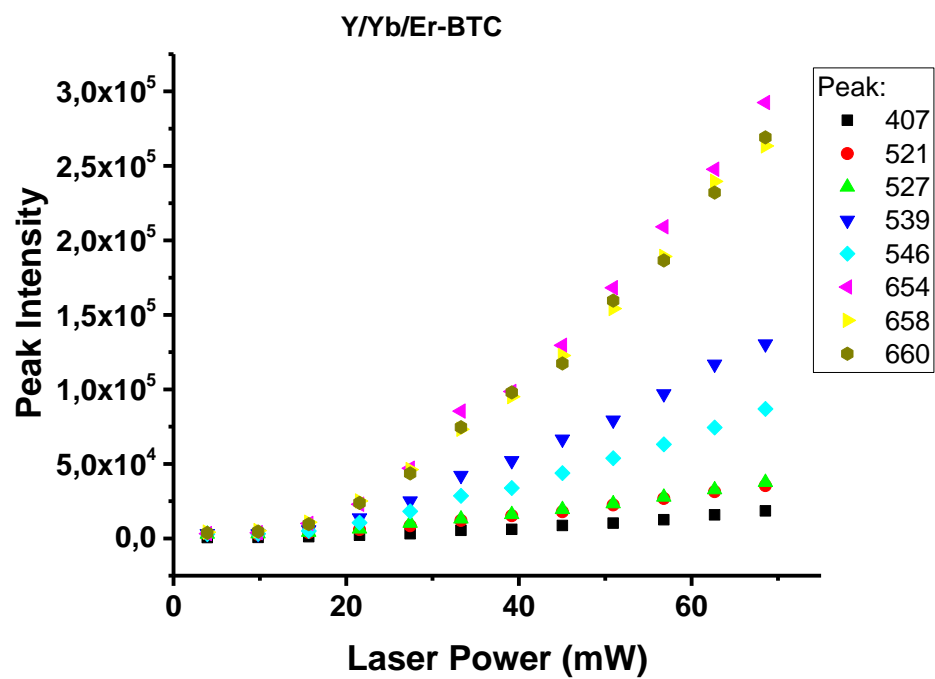


Рисунок 26. График зависимости интенсивности полос апконверсионной люминесценции от мощности накачки лазера ($\lambda=975$ нм)

Выводы

1. Были синтезированы металл-органические каркасные структуры MOF-76 на основе ионов лантаноидов Eu-BTC, Tb-BTC, Yb-BTC, Er-BTC и Y/Yb/Er-BTC;
2. Анализ спектров поглощения показал, что поглощение света данными структурами обусловлено как переходами в металлических кластерах лантаноидов, так и поглощением органического линкера;
3. В фотолюминесценции образцов проявляются только характерные линии лантаноидов, но не линии органического линкера. Однако возбуждение люминесценции идёт как через металлический кластер, так и через органический линкер;
4. В работе показано, что одним из возможных процессов, происходящих при поглощении света, является перенос заряда, в том числе и приводящий к переходу $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$;
5. Изменения в фотолюминесценции под действием облучения, связанные с переносом заряда, характерны для структуры Tb-BTC и менее характерны для Eu-BTC;
6. Система Y/Yb/Er проявляет эффект апконверсионной люминесценции.

Список литературы

- [1] G. Ferey, "The new microporous compounds and their design," *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–13, Jan. 1998.
- [2] M. Kondo et al., "Microporous Materials Constructed from the Interpenetrated Coordination Networks. Structures and Methane Adsorption Properties," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 1288–1299, May 2000.
- [3] O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, and M. O'Keeffe, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework," *Nature*, vol. 402, no. 6759, pp. 276–279, Nov. 1999.
- [4] M. Eddaoudi, "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage," *Science (80-.)*, vol. 295, no. 5554, pp. 469–472, Jan. 2002.
- [5] S. Kaskel, *The chemistry of metal-organic frameworks : synthesis, characterization, and applications*.
- [6] A. R. M. and O. M. Yaghi*, "Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature," 2005.
- [7] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 30, pp. 4670–4679, Jul. 2005.
- [8] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, and J. R. Long, "Hydrocarbon Separations in a Metal-Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites," *Science (80-.)*, vol. 335, no. 6076, pp. 1606–1610, Mar. 2012.
- [9] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, and O. M. Yaghi, "Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 106, no. 49, pp. 20637–20640, Dec. 2009.
- [10] B. Chen et al., "A Luminescent Metal-Organic Framework with Lewis Basic Pyridyl Sites for the Sensing of Metal Ions," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 3, pp. 500–503, Jan. 2009.
- [11] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, "Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1105–1125, Feb. 2012.
- [12] C. Cui et al., "Self-Assembled Metal-Organic Frameworks Crystals for Chemical Vapor Sensing," *Small*, vol. 10, no. 18, pp. 3672–3676, Sep. 2014.
- [13] C. Wang, T. Zhang, and W. Lin, "Rational Synthesis of Noncentrosymmetric Metal–Organic Frameworks for Second-Order Nonlinear Optics," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1084–1104, Feb. 2012.

- [14] A. Csaki et al., "Nanoparticle Layer Deposition for Plasmonic Tuning of Microstructured Optical Fibers," *Small*, vol. 6, no. 22, pp. 2584–2589, Nov. 2010.
- [15] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, and R. J. T. Houk, "Luminescent metal–organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, p. 1330, May 2009.
- [16] B. Chen et al., "A Luminescent Metal–Organic Framework with Lewis Basic Pyridyl Sites for the Sensing of Metal Ions," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 3, pp. 500–503, Jan. 2009.
- [17] D. Buso et al., "Highly Luminescent Metal–Organic Frameworks Through Quantum Dot Doping," *Small*, vol. 8, no. 1, pp. 80–88, Jan. 2012.
- [18] J. Della Rocca, D. Liu, and W. Lin, "Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery," *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 957–968, Oct. 2011.
- [19] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, "Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 45, no. 36, pp. 5974–5978, Sep. 2006.
- [20] C.-Y. Sun et al., "Chiral Nanoporous Metal–Organic Frameworks with High Porosity as Materials for Drug Delivery," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 47, pp. 5629–5632, Dec. 2011.
- [21] Chuan-De Wu, Aiguo Hu, and Lin Zhang, and W. Lin*, "A Homochiral Porous Metal–Organic Framework for Highly Enantioselective Heterogeneous Asymmetric Catalysis," 2005.
- [22] A. Corma, H. García, and F. X. Llabrés i Xamena, "Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 8, pp. 4606–4655, Aug. 2010.
- [23] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel, "Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 41, pp. 7502–7513, Sep. 2009.
- [24] H.-C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to Metal–Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 673–674, Feb. 2012.
- [25] H.-C. "Joe" Zhou and S. Kitagawa, "Metal–Organic Frameworks (MOFs)," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5415–5418, Jul. 2014.
- [26] J. D. Evans, C. J. Sumby, and C. J. Doonan, "Post-synthetic metalation of metal–organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5933–51, Aug. 2014.
- [27] A. F. Wells and IUCr, "The geometrical basis of crystal chemistry. Part 1," *Acta Crystallogr.*, vol. 7, no. 8, pp. 535–544, Sep. 1954.
- [28] Öhrström, L., & Larsson, K. (2005). *Molecule-based materials: The structural network approach*. Amsterdam: Elsevier.

- [29] B. F. Hoskins and R. Robson, "Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuI ZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane]BF₄.x C₆H₅NO₂," J. Am. Chem. Soc., vol. 112, no. 4, pp. 1546–1554, Feb. 1990.
- [30] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Advances in the chemistry of metal–organic frameworks," CrystEngComm, vol. 4, no. 68, pp. 401–404, Aug. 2002.
- [31] T. (Toshikazu) Sunada, Topological crystallography : with a view towards discrete geometric analysis. Springer, 2013.
- [32] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," Nature, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, Jun. 2003.
- [33] Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M., and Yaghi, O.M. (2013) Science, 341, 1230444.
- [34] Sudik, A.C., Cote, A.P., and Yaghi, O.M. (2005) Inorg. Chem., 44, 2998–3000.
- [35] O'Keeffe, M., Peskov, M.A., Ramsden, S.J., and Yaghi, O.M. (2008) Acc. Chem.Res., 41, 1782–1789;
- [36] Blatov, V.A. (2006) IUCrCompComm Newsl., 7, 4–38; ToposPro: <http://topospro.com>
- [37] D. Banerjee et al., "Synthesis and Structural Characterization of Magnesium Based Coordination Networks in Different Solvents," Cryst. Growth Des., vol. 11, no. 6, pp. 2572–2579, Jun. 2011.
- [38] J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown, and J. Liu, "Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks," Chem. Soc. Rev., vol. 41, no. 6, pp. 2308–2322, Feb. 2012.
- [39] Gschneider, K.A. and Eyring, L. (eds) (1978) Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 1–3, North Holland.
- [40] Chen, Y. and Ma, S. (2012) Rev. Inorg. Chem., 32, 81–100. 3. Roy, S., Chakraborty, A., and Maji, T.K. (2014) Coord. Chem. Rev., 273, 139–164.
- [41] Shannon, R.D. (1976) Acta Crystallogr., A32, 751–767.
- [42] Yue, Q., Yang, J., Li, G.-H., Li, G.-D., and Chen, J.-S. (2006) Inorg. Chem., 45, 4431–4439.
- [43] Liu, Y., Mo, K., and Cui, Y. (2013) Inorg. Chem., 52, 10286–10291.

- [44] Zurawski, A., Mai, M., Baumann, D., Feldmann, C., and M ller-Buschbaum, K. (2011) *Chem. Commun.*, 47, 496–498.
- [45] Aime, S., Fasano, M., and Terreno, E. (1998) *Chem. Soc. Rev.*, 27, 19–29. 8. Fricker, S.P. (2006) *Chem. Soc. Rev.*, 35, 524–533.
- [46] Sabbatini, N., Guardigli, M., and Lehn, J.-M. (1993) *Coord. Chem. Rev.*, 123, 201–228.
- [47] Haquin, V., Etienne, M., Daiguebonne, C., Freslon, S., Calvez, G., Bernot, K., Le Poll s, L., Ashbrook, S.E., Mitchell, M.R., B nzli, J.-C.G., Eliseeva, S.V., and Guillou, O. (2013) *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 3464–3476.
- [48] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 5, pp. 1504–1518, 2005.
- [49] X. Guo, G. Zhu, Z. Li, F. Sun, Z. Yang, and S. Qiu, *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 30, pp. 3172–3174, 2006.
- [50] J. Yang, Q. Yue, G. D. Li, J. J. Cao, G. H. Li, and J. S. Chen, *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 2857–2865, 2006.
- [51] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, and E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 13, pp. 1693–1696, 2007.
- [52] M. Gustafsson, Z. Li, G. Zhu, S. Qiu, J. Grins, and X. Zou, vol. 174, no. SUPPL. PART A. Elsevier B.V., 2008.
- [53] B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, and E. B. Lobkovsky, pp. 6718–6719, 2008.
- [54] M. Gustafsson et al., *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 11, pp. 3316–3322, 2010.
- [54] H. L. Jiang, N. Tsumori, and Q. Xu, *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 21, pp. 10001–10006, 2010.
- [55] L.-H. Xie, Y. Wang, X.-M. Liu, J.-B. Lin, J.-P. Zhang, and X.-M. Chen, *CrystEngComm*, vol. 13, no. 19, p. 5849, 2011.
- [56] Q. Zhou et al., *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 74, p. 8244, Aug. 2013.
- [57] T.-W. Duan and B. Yan, *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 26, pp. 5098–5104, 2014.
- [58] T. Kajiwara, M. Higuchi, D. Watanabe, H. Higashimura, T. Yamada, and H. Kitagawa, *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 47, pp. 15611–15617, 2014.
- [59] M. Alm  ši, V. Zelen  k, M. Opanasenko, and I. C  sa  ov  , *Catal. Today*, vol. 243, no. C, pp. 3098–3114, 2015.
- [60] T. Kiyonaga et al., *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 51, no. 13, pp. 2728–30, 2015.
- [61] X. Lian and B. Yan, *RSC Adv.*, vol. 6, no. 14, pp. 11570–11576, 2016.

- [62] M. Al máši, V. Zelenák, and A. Zelenáková, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 131, no. 4, pp. 991–993, 2017.
- [63] F. Auzel. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. // *Chemical Reviews*. 2004. 104(1). P. 139–173.
- [64] В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов. О механизме суммирования электронных возбуждений в активированных кристаллах. // *Письма в ЖЭТФ*. 1966. Т. 3. С. 494-497.
- [65] F. Auzel. Compteur Quantique par Transfert d'Energie Entre de Yb³⁺ a Tm³⁺ dans un Tungstate Mixte et dans Verre Germinate. // *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 1966, 263, P. 819–821.
- [66] J. Wright. Up-conversion and excited-state energy transfer in rare-earth doped materials. / In chapter *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*; Fong, F. K., Ed.; series *Topics in Applied Physics*; Springer: New York. 1976. Vol. 15, P. 239.
- [67] H.W. Leverenz. *Introduction to Luminescence of Solids*. / Dover Publications: New York, 1968.
- [68] Бломберген Н. Нелинейная оптика. Под ред. С.А. Ахманова и Р.В. Хохлова. М., Мир, 1966.
- [69] И.Р.Шен. *Принципы нелинейной оптики*. М., 1989.
- [70] G.F.J. Garlick, Infrared to visible light conversion. // *Contemp. Phys.* 1976. 17(2). P. 127-144.
- [71] A. Gnach and A. Bednarkiewicz Lanthanide-doped up-converting nanoparticles: merits and challenges. // *Nano Today*. 2012, 7(6), P. 532-563
- [72] A. Nadort, J. Zhao, E. M. Goldys. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties. // *Nanoscale*. 2016. 8(27). P. 13099-13130.
- [73] A. Bril, J. Sommerdijk, A. De Jager. On the Efficiency of Yb³⁺-Er³⁺ Activated Up-Conversion Phosphors. // *Journal of The Electrochemical Society*. 1975. 122. P. 660-663.
- [74] S. Heer, K. Kömpe, H. U. Güdel, M. Haase. Highly Efficient Multicolour Upconversion Emission in Transparent Colloids of Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanocrystals. // *Advanced Materials*. 2004. 16. P. 2102-2105.
- [75] W. T. Carnall, J. V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak, J. B. Mann. Spectroscopic properties of the f-elements in compounds and solutions. In *Systematics and the properties of the lanthanides*. Editor S. P. Sinha, P. 389–450. D. Reidel, Amsterdam, 1983.
- [76] Н.В.Карлов. *Лекции по квантовой электронике*. М., «Наука». 1988. 111